

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-015112

(43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl. G03C 3/00  
 G03C 3/00  
 G03C 3/00  
 G03C 3/00  
 G03C 3/00  
 G03C 3/00  
 G03C 3/00  
 G03C 3/00  
 B29B 11/02  
 B29C 45/00  
 // B29K 25:00  
 B29L 31:00

(21)Application number : 09-168673

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

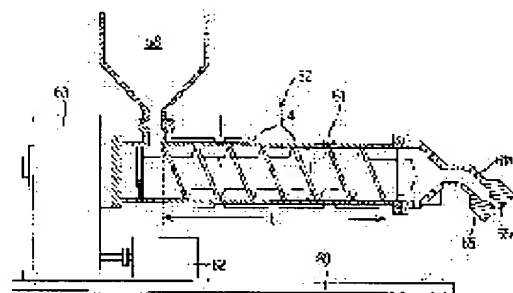
(22)Date of filing : 25.06.1997

(72)Inventor : AKAO MUTSUO

**(54) INJECTION MOLDED PRODUCT FOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide injection molded products for a photographic sensitive material which have excellent external appearance with high commercial value, which is excellent in heat resistance, by which size change is reduced, which can improve flame-retardant, and which can perfectly secure light shielding ability, and by which the suitability for photographic use of a photographic film is not adversely affected.

**SOLUTION:** Resin composition which is put in a cylinder 61 and melted is kneaded within the temperature range of 160 to 250° C. As to a screw; a screw whose L/D expressing the rate of effective length L and diameter D is within the range of 15 to 70, for example, is selected. The melted resin composition reaching the leading end 61a of the cylinder 61 is consecutively extruded from a die 65 in a strand-state through an aperture end 65a. The size reduction rate being the ratio of the diameter of the die 65 and the diameter of the resin composition molded in the strand-state is selected within the range of 0.7 to 1.4.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )  
 (12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )  
 (11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 1 5 1 1 2  
 (43) 【公開日】 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 1 月 2 2 日  
 (54) 【発明の名称】 写真感光材料用射出成形品及びその製造方法  
 (51) 【国際特許分類第 6 版】

G03C 3/00 590  
 GAP  
 510  
 530  
 560

566  
 575

B29B 11/02  
 B29C 45/00  
 // B29K 25:00  
 B29L 31:00

【 F I 】

G03C 3/00 590 H  
 GAP  
 510 C  
 530 B  
 560 F  
 560 J  
 560 L  
 560 S  
 566 P  
 575 F

B29B 11/02  
 B29C 45/00

【審査請求】 未請求  
 【請求項の数】 5  
 【出願形態】 O L  
 【全頁数】 3 8

- (21) 【出願番号】 特願平 9 - 1 6 8 6 7 3  
 (22) 【出願日】 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 6 月 2 5 日  
 (71) 【出願人】  
 【識別番号】 0 0 0 0 0 5 2 0 1  
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社  
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地  
 (72) 【発明者】

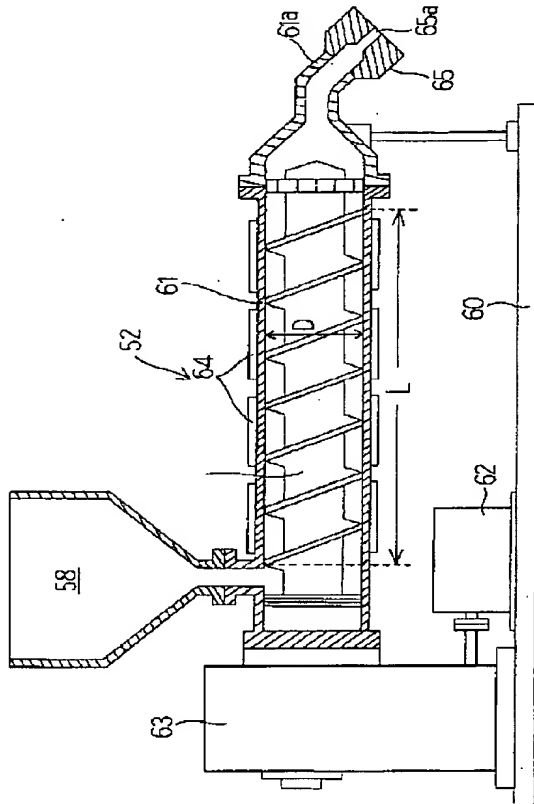
【氏名】赤尾 睦男

【住所又は居所】神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】小林 和憲



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂をストランド形状に成形する押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が 0.7～1.4 の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状の熱可塑性樹脂をカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを用いて射出成形したことを特徴とする写真感光材料用射出成形品。

【請求項 2】 滑剤を 0.01～5 重量%、平均粒子径が 1.5～5  $\mu\text{m}$  の合成ゴムを 0.1～10 重量%それぞれ含有するスチレン系樹脂組成物を 160～250℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が 0.7～1.4 の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のスチレン系樹脂組成物を 0.2～6 mm の

(57) 【要約】

【課題】 商品価値の高い優れた外観と、耐熱性に優れ寸法変化が少なく難燃性を向上でき、遮光性を完全に確保でき、写真フイルムの写真性に悪影響を与えることがない写真感光材料用射出成形品を提供する。

【解決手段】 シリンダー 61 に入って融解された樹脂組成物は、160～250℃の温度範囲で混練される。スクリュウ 59 は、有効長  $L$  と、直径  $D$  との比率を表す  $L/D$  比が、例えば 15～70 の範囲のスクリュウが選択される。シリンダー 61 の先端 61a に達した融解した樹脂組成物は、ダイ 65 からストランド状になって連続して開口端 65a より押し出される。ダイ 65 の直径  $R$  と、ストランド形状に成形された樹脂組成物の直径  $r$  との比である引落し率は、0.7～1.4 の範囲で選択される。

長さにカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを用いて、160～250℃の温度範囲で射出成形することを特徴とする写真感光材料用射出成形品の製造方法。

【請求項 3】 滑剤を 0.01～5 重量%、平均粒子径が 1.5～5  $\mu\text{m}$  の合成ゴムを 0.1～10 重量%、酸化防止剤を 0.001～1.0 重量%、遮光性物質を 0.1～10 重量%それぞれ含有するスチレン系樹脂組成物を 160～250℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のスクリュウの有効長  $L$  と外径  $D$  との比である  $L/D$  比を 15～70 の範囲にするとともに、押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が 0.7～1.4 の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のスチレン系樹脂組成物を 0.2～6 mm の長さにカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを水分含有量が 0.5%以下になるまで乾燥して、160～250℃の温度範囲で射出成形することを特徴とする写真感光材料用射出成形品の製造方法。

【請求項 4】 滑剤を 0. 0 1 ~ 5 重量%、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂を 5 0 重量%以上をそれぞれ含有するスチレン系樹脂組成物を 1 6 0 ~ 3 5 0℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が 0. 7 ~ 1. 4 の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のスチレン系樹脂組成物を 0. 2 ~ 6 mm の長さにカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを用いて、2 3 0 ~ 3 5 0℃の温度範囲で射出成形することを特徴とする写真感光材料用射出成形品の製造方法。

【請求項 5】 滑剤を 0. 0 1 ~ 5 重量%、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂を 5 0 重量%以上、酸化防止剤を 0. 0 0 1 ~ 1. 0 重量%、遮光性物質を 0. 1 ~ 1 0 重量%それぞれ含有するスチレン系樹脂組成物を 1 6 0 ~ 3 5 0℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のスクリュウの有効長 L と外径 D との比である L / D 比を 1 5 ~ 7 0 の範囲にするとともに、押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が 0. 7 ~ 1. 4 の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のスチレン系樹脂組成物を 0. 2 ~ 6 mm の長さにカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを水分含有量が 0. 5 % 以下になるまで乾燥して、2 3 0 ~ 3 5 0℃の温度範囲で射出成形することを特徴とする写真感光材料用射出成形品の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、写真感光材料に用いるのに最適な写真感光材料用射出成形品及びその製造方法に関するものである。

##### 【0 0 0 2】

【従来の技術】例えば、米国特許第 5 3 1 7 3 5 5 号明細書には、写真フィルムを先端までスプールに巻き付けて樹脂製のカートリッジ本体内に収納し、これをカメラ等に装填した後にスプールを回転させて、カートリッジ本体に設けた開口から写真フィルムを繰り出すようにした新写真システムであるアドバンスフォトシステム

(以後 A P S と称する) に用いる樹脂製の写真フィルムカートリッジが記載されている。

【0 0 0 3】また、例えば、実公平 5 - 2 9 1 9 号公報には、未露光の写真フィルムパトローネを収納し、簡単な撮影機構を備え、カーボンブラックとゴムを含有するポリスチレン樹脂組成物で形成されたユニット本体からなるレンズ付きフィルムユニットが記載されている。

【0 0 0 4】更に、特開平 5 - 3 4 1 3 7 8 号公報や、特開平 5 - 3 4 1 3 7 9 号公報には、シート状の写真フィルムを遮光状態で複数枚収納するシート写真フィルムパックと、このシート写真フィルムパックを収納した状態でカメラの背部に装着されるシート写真フィルムパックホルダーが記載されている。

【0 0 0 5】上述したような、カートリッジ本体、ユニット本体、シート写真フィルムパック、およびシート写真フィルムパックホルダーの主な構成素材として、従来より、遮光性の樹脂組成物が用いられている。このような樹脂組成物としては、例えば、ポリスチレン樹脂が一般的である。ポリスチレン樹脂は、成形品の寸法安定性が良く、無味・無臭・無毒であり、また、コスト的にも低廉なため、大量に作られている。

【0 0 0 6】しかし、通常ホモポリスチレン樹脂は、油類及び有機溶剤の一部に侵されやすい、耐候性・耐熱性が不十分、帯電しやすい、耐破壊強度が劣る等のために、写真感光材料用射出成形品として完全遮光性が必須とされるカーボンブラック等の遮光性物質を含む遮光性の射出成形品においては、耐破壊強度がホモポリスチレン樹脂より優れるが、油類及び有機溶剤の一部に侵されやすく、耐熱性が不十分なブタジエンゴム等の合成ゴムをスチレンモノマーにグラフト共重合したゴム含有ポリスチレン樹脂(耐衝撃性ポリスチレン樹脂と一般に呼ばれている)などが使用される。

##### 【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような、カートリッジ本体、ユニット本体、シート写真フィルムパック、および写真フィルムパックホルダー等を構成する従来の樹脂素材は、射出成形機に供給するペレット形状により、樹脂の流れ方向に対する樹脂の分子や遮光性物質の配向状態が異なるため、分子構造の歪みで射出成形品の縦方向と横方向との寸法精度が変わってしまい、写真感光材料用射出成形品に必要とされる寸法精度、耐熱性、物理強度、及び剛性が不足しているという問題がある。

【0 0 0 8】特に、温度変化の激しい屋外等で使用されることも多い、これら写真感光材料用射出成形品を用いた感光材料包装体では、射出成形品の変形や寸法変化が

大きくなり、また、射出成形品にそりや振れも発生し、光カブリや写真フィルム等の感光材料の給送不良等の問題がしばしば発生していた。また、冬季などに外部環境が氷点下になると、衝撃強度の劣化が大きくなり、成形品を誤って落下させてしまった時などに、容易に破損や変形を起こし、光カブリや写真フィルムの給送不良等が発生するという問題もあった。特に、世界中の屋外で利用される機会が多い樹脂製の写真フィルムカートリッジやレンズ付きフィルムユニットでは、上記の問題を解決する必要があった。

【0009】また、遮光性物質の分散性が良くないため、遮光性を維持するために遮光性物質の添加量を多くする必要があり、この結果、射出成形品の物理強度が低下するという問題も生じる。さらにまた、ブツやウエルドラインの発生が多くなったり、吸湿性が大きくなって銀条やショートショット等の成形障害が発生することが多くなるといった問題が生じている。

【0010】本発明は、上記従来技術の問題点を考慮してなされたものであり、商品価値の高い優れた外観と、耐熱性に優れ寸法変化が少なく難燃性を向上でき、そりや振れの発生がなく、遮光性を完全に確保でき、写真フィルムの写真性に悪影響（カブリの発生、感度異常、階調異常、発色異常、濃度ムラ等）を与えない写真感光材料用射出成形品を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の写真感光材料用射出成形品においては、熱可塑性樹脂をストランド形状に成形する押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が0.7～1.4の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状の熱可塑性樹脂をカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを用いて射出成形したものである。

【0012】請求項2記載の写真感光材料用射出成形品の製造方法においては、滑剤を0.01～5重量%、平均粒子径が1.5～5 $\mu$ mの合成ゴムを0.1～10重量%それぞれ含有するスチレン系樹脂組成物を160～250℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が0.7～1.4の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のスチレン系樹脂組成物を0.2～6mmの長さにカットすることにより成形された円筒

状の樹脂ペレットを用いて、160～250℃の温度範囲で射出成形したものである。

【0013】請求項3記載の写真感光材料用射出成形品の製造方法においては、滑剤を0.01～5重量%、平均粒子径が1.5～5 $\mu$ mの合成ゴムを0.1～10重量%、酸化防止剤を0.001～1.0重量%、遮光性物質を0.1～10重量%それぞれ含有するスチレン系樹脂組成物を160～250℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のスクリュウの有効長Lと外径Dとの比であるL/D比を15～70の範囲にするとともに、押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が0.7～1.4の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のスチレン系樹脂組成物を0.2～6mmの長さにカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを水分含有量が0.

5%以下になるまで乾燥して、160～250℃の温度範囲で射出成形したものである。

【0014】請求項4記載の写真感光材料用射出成形品の製造方法においては、滑剤を0.01～5重量%、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂を50重量%以上をそれぞれ含有するスチレン系樹脂組成物を160～350℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が0.7～1.4の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のスチレン系樹脂組成物を0.2～6mmの長さにカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを用いて、230～350℃の温度範囲で射出成形したものである。

【0015】請求項5記載の写真感光材料用射出成形品の製造方法においては、滑剤を0.01～5重量%、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂を50重量%以上、酸化防止剤を0.001～1.0重量%、遮光性物質を0.1～10重量%それぞれ含有するスチレン系樹脂組成物を160～350℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のスクリュウの有効長Lと外径Dとの比であるL/D比を15～70の範囲にするとともに、押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が0.7～1.4の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のスチレン系樹脂組成物を0.2～6mmの長さにカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを水分含有量が0.

5%以下になるまで乾燥して、230～350℃の温度範囲で射出成形したものである。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】先ず最初に、本発明の写真感光材料用射出成形品及びその製造方法において用いられる樹脂材料について説明する。写真感光材料用射出成形品を構成する樹脂材料は、熱可塑性樹脂を用いるのが好ましく、この熱可塑性樹脂に遮光性を付与するための遮光性物質と、繊維状充填材とを混練した熱可塑性樹脂組成物を用いるのが好ましい。

【0017】また必要に応じて、滑剤、帯電防止剤、防滴剤、難燃剤、紫外線吸収剤、金属劣化防止剤、相溶化剤、熱可塑性エラストマー、無機あるいは有機顔料、加工助剤、酸化防止剤、芳香剤、乾燥剤、吸湿剤、キレート剤、無機あるいは有機造核剤、可塑剤等、その他各種の添加剤を写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさない種類や添加量を適用する写真感光材料に合わせて選択して単独でまたは2種類以上併用して、本発明の円筒状の樹脂ペレット中に含有させてもよい。

【0018】写真感光材料用射出成形品の樹脂材料に用いられる熱可塑性樹脂としては、好ましいものとして、従来公知の方法でマルチサイト重合触媒を用いて重合製造した各種のホモポリエチレン樹脂、各種エチレン共重合体樹脂、ホモポリプロピレン樹脂、プロピレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体樹脂、ホモポリスチレン樹脂、合成ゴム含有ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、アクリロニトリル-スチレン系樹脂、AAS (ASA) 樹脂、AES樹脂 (耐侯性、耐衝撃性樹脂)、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、シングルサイト触媒を用いて重合製造した各種ポリエチレン樹脂、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、及びシングルサイト触媒を用いて重合製造したホモポリプロピレン樹脂、プロピレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体樹脂 (ランダムタイプまたはブロックタイプ)、各種密度のホモポリエチレン樹脂、各種密度のエチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体樹脂、ポリスチレン系樹脂等が挙げられる。

【0019】これらの内、耐熱性、耐溶剤性も優れたシングルサイト触媒 (代表的なものはメタロセン樹脂) を用いて重合製造したシンジオタクチックな立体規則性を有するスチレン系樹脂は特に好ましい。最も好ましいのは、以下に詳述するシンジオタクチックな立体規則性を有するスチレン系樹脂を1～99重量%と、1種類以上の熱可塑性樹脂エラストマーを1～99重量%とからな

る熱可塑性樹脂である (他の熱可塑性樹脂を含有してもよい)。

【0020】シンジオタクチックな立体規則性を有するスチレン系樹脂は、従来のラジカル重合法により製造されるスチレン系樹脂が立体構造がアタクティックであるため、非結晶性樹脂であり耐熱性、耐溶剤性が劣る欠点を改良した結晶性ポリスチレン樹脂である。ガラス転移点温度 (略号Tg) は90℃以上、好ましくは95℃以上、より好ましくは100℃以上、特に好ましくは105℃以上である。このシンジオタクチックスチレン系樹脂に無機化合物、イオン性炭化水素共重合体の金属塩、結晶核剤、結晶化促進剤、及び後述する段落「0133」～「0145」に記載した熱可塑性樹脂エラストマーを添加して、更に各種特性を改良することが好ましい。

【0021】スチレン系樹脂としては、例えば、一般用のポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂 (合成ゴムグラフト重合ポリスチレン樹脂、又はハイインパクトポリスチレン樹脂とも言い、HIポリスチレン樹脂と略称される)、スチレン-アクリロニトリル樹脂、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン樹脂、AES樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル樹脂、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体樹脂等が挙げられる。

【0022】さて、上述した熱可塑性樹脂の中で特に好ましいものとして挙げたスチレン系樹脂は、安価であり、かつ物理強度が大きく、剛性や耐熱性や耐摩耗性が優れ、写真性が良好で射出成形性も優れている。このようなスチレン系樹脂には、滑剤が0.01～5重量%、平均粒子径が1.5～5 $\mu$ mの合成ゴムが0.1～10重量%、酸化防止剤が0.001～1.0重量%、遮光性物質が0.1～10重量%の範囲でそれぞれ含有されている。

【0023】本発明に用いられるスチレン系樹脂は、その性能を損なわない範囲内で他のモノマー、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン、4-メチルペンテン-1、ヘキセン、オクテン、デセン等の $\alpha$ -オレフィン類、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン等のシクロオレフィン類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリレート類が共重合されていてもよい。

【0024】上述したもの以外にも、本発明で特に好ましい熱可塑性樹脂は、各種の特性 (物理強度、剛性、耐熱性、耐摩耗性等) が優れ、特に高温下において安定な

熱可塑性樹脂であれば、どのようなものでもよく、限定されるものではない。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）等の芳香族ジカルボン酸とジオール、またはオキシカルボン酸などからなる芳香族ポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン12、ナイロン46等のポリアミド系樹脂、エチレン、プロピレン、ブテン等を主成分とするオレフィン系樹脂、ホモポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリアルキルアクリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリフェニレンサルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。また、これらの熱可塑性樹脂は、2種類以上の任意の樹脂を混合して使用することもできる。特に相溶性が良い2種類以上の熱可塑性樹脂を熔融混練したポリマーアロイ（Polymer alloy）が物理特性が優れ、外観も良好なので特に好ましい。

【0025】また、本発明においては、上述したような各単独重合樹脂や2種類以上の共重合体樹脂、または、これら単独及び共重合体樹脂の2種類以上のブレンド物であっても良く、ポリマーアロイであっても良く、これらに限定されるものではない。ポリマーブレンドの方法は、物理的ブレンド、化学的ブレンド、及びポリマーコンプレックスに分類されるが、何れの方法でブレンドしたブレンド物であっても良い。

【0026】次に、本発明に用いられる熱可塑性樹脂に遮光性を付与するための遮光性物質の代表的な例を以下に示す。但し、写真感光材料の種類、ISO感度等により写真性に悪影響を及ぼす場合が多いので、種類や添加量、併用添加剤、成形条件等を慎重に選択する必要がある。

1. 無機化合物A. 酸化物；シリカ、ケイ酸土、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄（鉄黒）、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、酸化ベリリウム、軽石、軽石バルーン、アルミナ繊維等B. 水酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等C. 炭酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーソナイト等【0027】D. （亜）硫酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニ

ウム、亜硫酸カルシウム等E. ケイ酸塩；タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスバルーン、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト等F. 炭素；カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素中空球等G. その他；鉄粉、銅粉、鉛粉、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ポリロン繊維、炭化ケイ素繊維、黄銅繊維、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、アルミニウムペースト等【0028】2. 有機化合物木粉（松、樫、ノコギリクズなど）、殻繊維（アーモンド、ピーナッツ、カシューナッツ、ヘーゼルナッツ、マカダミアナッツ、モミ殻など）、木綿、ジュート、紙細片、セロハン片、ナイロン繊維、ポリプロピレン繊維、デンプン

（変性デンプン、表面処理デンプン等も含む）、芳香族ポリアミド繊維等【0029】これら遮光性物質の中で、写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、150℃以上の射出成形下でも熱に安定であり、射出成形品を不透明化する無機化合物が好ましく、特に、遮光性、耐熱性、耐光性が優れ比較的の不活性な物質である、光吸収性のカーボンブラックと窒化チタンとグラファイト、及び鉄黒が好ましい。最も好ましい遮光性物質は、安価で遮光能力が大きく、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、200℃以上でも熱に安定であり、人体に無害であり、焼却処理が可能であり、且つ、熱可塑性樹脂の熱安定化作用があり、太陽光下で長期間使用しても変色や表面変化、及び物理強度劣化が殆ど射出成形品に発生しない優れた作用もあるカーボンブラックである。

【0030】本発明において最も好ましい遮光性物質である、カーボンブラックの原料による分類例をあげるとガスブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アントラブラック、アセチレンブラック、ケッチェンカーボンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、油煙、松煙、アニマルブラック、ベジタブルブラック等がある。

【0031】好ましいカーボンブラックの市販品の代表例としては、例えば、電気化学製のアセチレンブラック、三菱化学製のカーボンブラック#20（B）、#30（B）、#33（B）、#40、#41（B）、#44（B）、#45（B）、#50、#55、#100、#600、#950、#1000、#2200、#2200（B）、#2400（B）、MA8、MA11、MA100等が挙げられる。



【0032】海外の製品としては、例えばキャボット社の Black Pearls 2, 46, 70, 71, 74, 80, 81, 607等、Regal 300, 330, 400, 660, 991, SRF-S等、Vulcan 3, 6, XC-72等、Sterling 10, SO, V, S, FT-FF, MT-FF等を挙げることができる。

【0033】さらにアシュランドケミカル社のUnited R, BB, 15, 102, 3001, 3004, 3006, 3007, 3008, 3009, 3011, 3012, XC-3016, XC-3017, 3020等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】本発明では、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、180℃以上（一部のエンジニアリングプラスチックでは300℃以上）の成形温度に耐え、遮光能力が大きく、低コストであり、成形品の物性低下が小さいファーンエスカーボンブラックが好ましく、帯電防止効果を有するカーボンブラックとしてはアセチレンカーボンブラック、変性副生カーボンブラックであるケッチェンカーボンブラック、及び、導電性ファーンエスカーボンブラック（バルカンXC-72等）が好ましい。必要により前者と後者を要求される特性に従って2種以上ミックスして使用することも好ましい。遮光性物質を熱可塑性樹脂に配合する形態を大別すると下記ようになる。

【0035】（1）均一着色ペレット状（カラーコンパウンドと言われる最も一般的に用いられているもの）

（2）分散生粉末状（ドライカラーとも呼ばれる、種々の表面処理剤で処理し、さらに分散助剤を加えて微粒子状に粉碎した粉末状のもの）

（3）ペースト状（可塑剤等に分散させたもの）

（4）液状（リキッドカラーとも呼ばれる界面活性剤等に分散した液状のもの）

（5）マスターバッチペレット状（遮光性物質を着色しようとするプラスチック中に高濃度に分散したもの）

（6）潤性粒粉末状（遮光性物質をプラスチック中に高濃度に分散させたのち、粒粉末状に加工したもの）

（7）乾燥粉末状（普通の無処理の乾燥粉末状のもの）

【0036】遮光性物質を熱可塑性樹脂に配合する形態は上記のように種々あるが、マスターバッチ状がコスト、作業場の汚染防止等の点で好ましい。本出願人も特公昭63-186740号公報で遮光性物質を特定エチレン・エチルアクリレート共重合体樹脂に分散した着色マスターバッチ用樹脂組成物を開示している。

【0037】本発明の写真感光材料用射出成形品として使用する上で写真感光材料にカブリを発生させることなく、感光度の増減の発生が少なく、遮光能力が大きく、熱可塑性樹脂に添加した場合でもカーボンブラックの固り（ブツ）が発生しにくい点で、カーボンブラックの中でも特にpH（JIS K 6221で測定）が6.0～9.0、平均粒子径（電子顕微鏡で測定）が10～120nm、特に10～80nmのものが好ましく、これらの中でも特に揮発成分（JIS K 6221で測定）が2.0%以下、DBP吸油量（JIS K 6221の吸油量A法で測定）が50ml/100g以上のファーンエスカーボンブラックが低コストで写真性が良好であり、遮光性向上と帯電防止性の向上と、分散性向上、射出成形品の物理特性低下が少ない点で好ましい。

【0038】また、射出成形品中のシアン化合物や硫黄化合物は、写真性を悪化（カブリや増減感や発色の異常等の発生等）させるので、可能な限り含有量の少ない熱可塑性樹脂や添加剤を厳選する必要がある。硫酸存在下で還流し発生したシアン化水素の1規定水酸化ナトリウムでトラップした後、4-ピリジンカルボン酸ピラゾロン吸光分析法にて定量したシアン化水素量を射出成形品の重量に換算した値が50ppm以下、好ましくは20ppm以下、特に好ましくは10ppm以下である。更にまた、ASTM D 1619-60に準拠した測定方法による硫黄成分は0.9%以下、好ましくは0.6%以下、特に好ましくは0.4%以下、特に好ましくは0.2%以下にしないとカブリ増加や感度や発色異常等の写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす。

【0039】特に直接写真感光材料の写真性に大きく悪影響を及ぼす遊離硫黄成分（各試料を液体窒素で冷却固化後粉碎し、この粉碎した試料100gをソックスレー抽出器に入れ700ホルムで60℃で8時間抽出冷却後、全容を100mlとする。この溶液10mlを高速液体クロマトグラフに注入し、イオウを定量する。

【0040】高速液体クロマトグラフ分離条件は、カラム；ODSシリカカラム（4.5φ×150mm）、分離液；メタノール95と氷5（酢酸とトリエチルアミンをそれぞれ0.1%含む）流速；1ml/分、検出波長；254nm、定量は絶対検量線法によって行う。）は0.1%以下、好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%以下、最も好ましくは0.005%以下である。また、写真性を悪化させる高分子分析ハンドブック（KK朝倉書店 1986年3月1日発行）375頁記載の遊離ホルムアルデヒド定量法の含有量は0.2%以下、好ましくは0.1%以下、

特に好ましくは 0.05% 以下、最も好ましくは 0.01% 以下である。

【0041】また、写真性を悪化させるシアン化合物含有量（4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光分析法にて定量したシアン化水素量を遮光性物質の重量に対する PPM 単位に換算した値）が 50PPM 以下、好ましくは 20PPM 以下、特に好ましくは 10PPM 以下、最も好ましくは 5PPM 以下であり、ヨウ素吸着量（JIS K 6221 で測定）が 20mg/g 以上、好ましくは 30mg/g 以上、特に好ましくは 50mg/g 以上、最も好ましくは 80mg/g 以上で、かつジブチルフタレート（DBP）吸油量（JIS K 6221 の A 法による測定）が 50ml/100g 以上、好ましくは 60ml/100g 以上、特に好ましくは 70ml/100g 以上、最も好ましくは 100ml/100g 以上のカーボンブラックである。

【0042】カーボンブラックの次に好ましい遮光性物質は Larsen の油浸法で測定した屈折率が 1.50 以上の無機顔料と各種の金属粉末、金属フレーク、金属ペースト、金属繊維及び炭素繊維である。好ましい屈折率が 1.50 以上の無機顔料と金属粉末の代表例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、( ) 内の数字は屈折率を示す。

【0043】屈折率が 1.50 以上の無機顔料としては、例えば、ルチル型酸化チタン (2.75)、炭化ケイ素 (2.67)、アナターゼ型酸化チタン (2.52)、酸化亜鉛 (2.37)、酸化アンチモン (2.35)、鉛白 (2.09)、亜鉛華 (2.02)、リトポン (1.84)、ジルコン (1.80)、コランダム (1.77)、スピネール (1.73)、アパタイト (1.64)、バライト粉 (1.64)、硫酸バリウム (1.64)、マグネサイト (1.62)、ドロマイト (1.59)、炭酸カルシウム (1.58)、タルク (1.58)、硫酸カルシウム (1.56)、無水ケイ酸 (1.55)、石英粉 (1.54)、水酸化マグネシウム (1.54)、塩酸性炭酸マグネシウム (1.52)、アルミナ (1.50) 等がある。特に好ましいものは、屈折率が 1.56 以上、最も好ましいものは 1.60 以上の遮光性物質である。

【0044】屈折率が 1.50 未満のケイ酸カルシウム (1.46)、ケイ藻土 (1.45)、含水ケイ酸 (1.44) 等は遮光能力が小さいので多量の添加が必要で、ブロッキング防止剤としては有効であるが、遮光性物質としての使用は好ましくない。また、最近の海外旅行ブームにより、空港での手荷物検査において X 線を用いた検査機に ISO 感度が 400 以上の高感度写真フィルムを通過させると X 線によりカブリが発生しやすくなる。これを防止するために比重が 3.1 以上、好ましくは 3.4 以上の遮光

性物質を用いることが好ましい。比重が 3.1 以上、好ましくは 3.4 以上、特に好ましくは 4.0 以上の遮光性以外に X 線遮断性を有する遮光性物質の形態は以下に代表例を例示したものに限定されず、いかなる形態、例えば顔料、粉末、フレーク、ウィスカー、ファイバー等であってよい。

【0045】比重が 3.1 以上の遮光性物質としては、例えば、炭化ケイ素、硫酸バリウム、二硫化モリブデン、酸化鉛（鉛白）、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、銅粉末、鉄粉末、黄銅粉末、ニッケル粉末、銀粉末、鉛粉末、鋼粉末、亜鉛粉末、タングステンウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、銅ウィスカー、鉄ウィスカー、ニッケルウィスカー、クロムウィスカー、ステンレス粉およびウィスカー、マグネサイト、アパタイト、スピネール、コランダム、ジルコン、三酸化アンチモン、炭酸バリウム、亜鉛華、酸化クロミニウム、錫粉およびこれらの混合物等がある。

【0046】特に X 線遮断性を付与するのに好ましい遮光性物質はジルコン、コランダム、硫酸バリウム、塩化バリウム、チタン酸バリウム、鉛粉末、酸化鉛、亜鉛粉末、亜鉛華、錫粉末、ステンレス粉末、ステンレスウィスカー、酸化鉄、タングステンウィスカー、ニッケルウィスカーである。ISO 感度が 400 以上の超高感度写真感光材料用射出成形品として特に好ましい遮光性物質は屈折率が 1.50 以上、比重が 3.1 以上であり、最も好ましいのは屈折率が 1.56 以上、比重が 3.4 以上の遮光性物質である。これらの遮光性物質の含有量は層厚或使用する樹脂の種類によって変化するが、0.1~10 重量%が好ましい。

【0047】更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、一般に熱可塑性樹脂に添加される公知の添加剤、すなわち酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、離型剤等も要求される性能に応じて適宜添加することができる。

【0048】帯電防止作用や防曇性等の効果を発揮し、しかも、本発明に使用される遮光性物質や充填剤の分散性を向上させる働きもあるノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレエート、

ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリグリセリンオレイン酸エステル等が挙げられる。

【0049】上述したような、ノニオン系界面活性剤の中でも、特にポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等、1気圧、30℃の環境において液状のものが、特に滑剤の白粉化を防止し、帯電防止効果が優れ、写真感光材料の写真性に対して悪影響を及ぼすことが少なく、防曇性も優れ金型への固着防止効果が高く好適である。これらノニオン系界面活性剤の添加量は、0.01～5重量%、好ましくは0.05～4重量%、より好ましくは0.1～3重量%、特に好ましくは0.1～2重量%である。0.01重量%未満では添加効果がなく、5重量%を越えても増量効果がないだけでなく、発煙、成形品の外観や触感が悪化する。

【0050】ブリードアウトしやすい滑剤や酸化防止剤や有機造核剤、及び界面活性剤を吸着させたり、脱臭剤、芳香剤、脱酸素剤等を吸着させる効果を有する吸油性無機顔料の代表例としては亜鉛華(52)、アスベスチン(50)、クレー(51)、酸化チタン(56)、カオリン(60)、タルク(60)、カーボンブラック(60以上)、活性炭等がある。( )内の数字は吸油量(JIS K 6221の吸油量A法で測定。単位 ml/100g)を示す。

【0051】金属粉末(金属ペーストも含む)の代表例としては、アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、銅粉末、ステンレス粉末、鉄粉末、ニッケル粉末、黄銅粉末、銀粉末、錫粉末、亜鉛粉末、スチール粉末等がある。然しアルミニウム粉末とアルミニウムペースト、ステンレス粉末、銀粉末以外は写真感光材料の写真性に対して悪影響を及ぼす場合があるので、写真感光材料に直接接触する用途の射出成形品として使用する場合には注意が必要である。

【0052】アルミニウム粉末は、本発明ではアルミニウム粉末及びアルミニウムペーストを含めた意味であり、アルミニウム粉末の表面を表面被覆物質で被覆したものと、アルミニウムペーストより低揮発物質を除去したものを熱可塑性樹脂に混練したものが好ましい。均一分散性、成形性、写真性、外観の優れた、臭いの少ないアルミニウム粉末とするには、平均粒径が0.3～50 $\mu$ m、好ましくは0.5～45 $\mu$ m、特に好ましくは0.8～40 $\mu$ m、平均厚さが0.03～0.5 $\mu$ m、好ましくは0.05～0.4 $\mu$ m、特に好ましくは0.08～0.35 $\mu$ m、各種脂肪酸含有

量が5重量%以下、好ましくは4重量%以下、特に好ましくは3重量%以下のアルミニウム粉末である。

【0053】ここにアルミニウムペーストとは、ボールミル法、スタンプミル法、又はアトマイズ法等の公知の方法でアルミニウム粉末を作るときに、ミネラルスピリットと少量のステアリン酸、パルミチン酸又はオレイン酸等の高級脂肪酸の存在のもとにペースト状に作ったものである。

【0054】本発明に使用される熱可塑性樹脂組成物においては、このアルミニウムペーストと各種芳香族モノビニル樹脂であるスチレン系樹脂(ポリスチレン樹脂、ゴム含有ポリスチレン樹脂、ABS樹脂等)、ポリオレフィン熱可塑性樹脂(各種ポリプロピレン樹脂、プロピレン- $\alpha$ オレフィン共重合体樹脂、各種ポリエチレン樹脂、酸変性樹脂、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体樹脂、EVE樹脂、EEA樹脂、EAA樹脂等)、低分子量のポリオレフィン樹脂、各種熱可塑性エラストマー(Thermoplastic elastomer、以後TPEと表示、代表例としては、ポリブタジエン又はポリイソプレンのソフトセグメントと、ポリスチレンのハードセグメントとからなるブロック共重合体であるポリスチレン系TPE、ポリオレフィン系TPE、1,2ポリブタジエン系TPE、ポリウレタン系TPE、ポリエステル系TPE、ポリアミド系TPE、塩素化ポリエチレン系TPE、ポリフルオロカーボン系TPE等、特にポリスチレン系TPEとポリオレフィン系TPEとポリエステル系TPEとが好ましい。)、パラフィンワックス、粘着性付与剤(テルペン系樹脂、クマロンインデン系樹脂、石油系樹脂、鉱油等)、防曇剤(銅-8-キノリノレート、ビス(トリブチル錫)オキシド、トリブチル錫アセテート、ビス(トリブチル錫)トリサルファイド、トリブチル錫ラウレート等)、金属石けん等の分散剤等を加熱混練し、低揮発物質(主として悪臭が強いミネラルスピリット、ホワイトスピリット)を真空ポンプ等で除去した揮発物質の含有量が3%以下、好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下のものをアルミニウムペーストコンバウンド樹脂、アルミニウムペーストマスターバッチ樹脂として使用することが好ましい。

【0055】特にアルミニウムペーストマスターバッチ樹脂として使用するのが写真感光材料への悪影響や悪臭をなくすために好ましい。例えばアルミニウムペースト含有率40重量%のマスターバッチ樹脂中のミネラルスピリット含有量が1.0重量%であっても、これを写真感光材料用射出成形品中でのアルミニウムペースト濃度

を 2 重量% にしようとする、アルミニウムペーストマスターバッチ 1 重量部に対してナチュラル樹脂（希釈用樹脂）19 重量部を混練することになり、射出成形品中には成形中にミネラルスピリットが加熱によりガスとして除去される分もあるので、ミネラルスピリット含有量は 0.05 重量% 以下になる。その結果、写真感光材料の写真性への悪影響もなくなる上、悪臭も低減される。

【0056】またアルミニウム粉末とは、熔融アルミニウムをアトマイズ法、粒化法、回転円盤滴下法、蒸発法等により粉末状にしたものの外、アルミニウム箔をボールミル法やスタンプミル法等で粉碎してフレーク状にしたものを含む。アルミニウム粉末単体では不安定なのでアルミニウム粉末表面を不活性にする各種の公知の表面被覆処理が施される。

【0057】特に写真感光材料の写真性に悪影響を与えない圧延油を用いて所定の厚さ（ $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $7 \sim 10 \mu\text{m}$ ）に圧延したアルミニウム箔をシュレッダー等で切断し、焼き鈍しするとともに脂肪酸を除去し、しかる後この切断したアルミニウム箔に対して 5 重量% 以下の炭素数が 8 以上の脂肪酸（化合物を含む）を添加する。そして、ボールミル、スタンプミル、振動ミルおよびアトライターから選んだ粉碎機の 1 つ以上を用いて平均粒子径が  $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均厚さ  $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$  で、脂肪酸含有量が 5 重量% 以下のアルミニウム粉末にした。本発明では、このアルミニウム粉末が分散性、写真性、光沢が優れ臭いが少ないので特に好ましい。

【0058】本発明の写真感光材料用射出成形品として実用化するには品質確保、物理強度確保、写真性能確保、遮光性確保、射出成形性、経済性等を優れたものにするため、射出成形品中の遮光性物質の好ましい合計含有量を 0.1 ～ 10 重量% にしているが、含有量は遮光性物質の遮光能力や射出成形品の肉厚によって適宜、変化する。遮光能力の優れたカーボンブラック、酸化チタン及びアルミニウム粉末の場合は遮光性確保、経済性、物理強度確保、射出成形性等のバランスの点から、射出成形品中の合計含有量は 0.1 ～ 10 重量% が好ましく、0.3 ～ 8 重量% がより好ましく、0.5 ～ 6 重量% が特に好ましく、0.7 ～ 4 重量% が最も好ましい。

【0059】合計含有量が 0.1 重量% 未満であると射出成形品の肉厚を非常に厚くしないと遮光能力が不足し光カブリを発生する。しかも、この含有量のまま十分な遮光性を得るために写真感光材料用射出成形品の厚さを大きくすると、写真感光材料用射出成形品の射出成形

サイクルが長くなり（冷却時間が長くなるため）、ヒケマーク（Sink mark）が発生し、そりや振れも発生しやすくなり、樹脂使用量も多く高価になるので、実用化困難である。

【0060】また、含有量が 10 重量% を超えると、分散性が悪化し、ミクログリッド（凝集不純物）の発生が多くなり、写真感光材料に圧力カブリや擦り傷を発生させたり、写真感光材料用射出成形品中の水分量がカーボンブラックに吸着した水分増加により多くなり、写真感光材料の写真性に悪影響（カブリの発生、感度異常、発色異常等）を及ぼす。さらに、写真感光材料用射出成形品の射出成形性悪化（発泡、銀条、焼け、ピンホール、ショートショット等の成形故障が発生）や物理強度の低下となり実用化困難である。

【0061】遮光性物質（カーボンブラック、鉄黒等の光吸収性遮光性物質、アルミニウム粉末、酸化チタン等の光吸収性遮光性物質、及び屈折率が 1.50 以上の無機顔料、比重が 3.4 以上の無機顔料、吸油量が  $50\text{ml}/100\text{g}$  以上の無機顔料が特に好ましい）の、樹脂中への分散性向上、樹脂流動性向上、写真感光材料に摩擦カブリや圧力カブリ、擦り傷等を発生させるミクログリッドの発生防止、写真性に有害な揮発性物質の発生を防止、吸湿抑制、及び金型表面汚れ防止等のために、その表面を表面被覆物質で被覆することが好ましい。表面被覆物質の代表例を以下に示す。遮光性物質の表面被覆物質の被覆量は遮光性物質 100 重量部に対して 0.1 ～ 200 重量部、好ましくは 0.5 ～ 150 重量部、より好ましくは 1 ～ 100 重量部、特に好ましくは 2 ～ 80 重量部、最も好ましくは 5 ～ 60 重量部である。

【0062】(1) カップリング剤 1. アジドシラン類を含むカップリング剤被覆（特開昭 62-32125 号公報等に開示）2. シラン系カップリング剤被覆（アミノシラン等）

3. チタネート系カップリング剤被覆 (2) シリカを沈着させ、つづいてアルミナを沈着被覆 (3) ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩被覆 (4) ステアリン酸ソーダ、ステアリン酸カリウム、オキシ・エチレンドデシル・アミン等の界面活性剤被覆 【0063】(5) バリウムイオンの過剰量の存在下に硫化バリウム水溶液と硫酸水溶液とを反応させ、平均粒子径  $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$  の硫酸バリウムを生成させ、この水スラリーにケイ酸アルカリ水曜液を加えて硫酸バリウムの表面にケイ酸バリウムを生成させ、次いでスラリーに鉍酸を加え、上記ケイ酸バリウム

を含水シリカに分解して硫酸バリウム表面に沈着させ被覆。

(6) 金属水和酸化物(チタン、アルミニウム、セリウム、亜鉛、鉄、コバルト又はケイ素の水酸化物の1種又は2種以上)及び金属酸化物(チタン、アルミニウム、セリウム、亜鉛、鉄、コバルト又はケイ素の酸化物の1種及び2種)、または前述した金属水和酸化物又は金属酸化物の一方のみからなる組成物で表面被覆。

【0064】(7) 分子内にアジリジン基、オキサゾリン基及びN-ヒドロキシアシルアミド基よりなる群から選択される1種又は2種以上の反応基を有する重合体を被覆(8) ポリオキサリキレンアミン化合物を表面被覆(9) セリウムカチオン、選択された酸アニオン及びアルミナで表面被覆(10) 置換基に $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸残基を有するアルコキシタン誘導体で表面被覆。

(11) ポリテトラフルオロエチレンで表面被覆(12) ポリジメチルシロキサン又はシリコン変性体で表面被覆(13) リン酸エステル化合物で表面被覆(14) 2~4価アルコールで表面被覆【0065】(15) ポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス)で表面被覆。

(16) 含水酸化アルミニウムを表面被覆(17) シリカ又は亜鉛化合物(塩化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛等の1種又は2種以上組み合わせたもの)で表面被覆。

(18) ポリヒドロキシ飽和炭化水素で表面被覆(19) 界面活性剤(カチオン系、ノニオン系、両性イオン系)で表面被覆(20) 有機金属キレート化合物(特に $\beta$ -ジチトンキレート化合物が写真性、分散性向上等が優れているので好ましい。)で表面被覆、等。

【0066】上記遮光性物質の表面被覆物質として写真感光材料の写真特性(カブリ発生、感度異常、発色異常等)に悪影響が少なく、遮光性物質の分散性向上、ブツの発生減少、樹脂の流動性向上等の効果が優れた(1)、(3)、(12)、(15)、(16)、(18)、(19)、(20)が特に好ましい。その他表面被覆効果以外の効果を有する各種帯電防止剤、滑剤、防滴剤も好ましい。

【0067】モノカルボン酸の例としては、モンタン酸、メリシン酸、セロチン酸、プリシン酸、ラクセル酸等が挙げられる。1価アルコールの例としては、モンチルアルコール、メリシルアルコール、ラクシルアルコール、セリルアルコール、プリシルアルコール等が挙げられる。

【0068】これらは、熱可塑性樹脂の流動性を向上させると共に、均一混練を達成せしめるので前記遮光性物

質の表面被覆物質としても非常に優れている。さらに、後記無機及び有機造核剤、もしくはこれらのうちの一方の分散剤として表面被覆に用いると飛散防止、ブリードアウト防止、均一分散性向上、樹脂流動性向上等種々の優れた効果を発揮する。

【0069】本発明では着色用遮光性物質を本発明の射出成形品を構成する熱可塑性樹脂組成物中に添加して半透明又は不透明に着色してもよい。これにより遮光性が向上し、剛性が大きくなり、また射出成形性が改良され、樹脂の着色故障やブツが目立たなくなり、外観が美しくなり、商品価値が上がるので好ましい。さらに、写真フィルムパトローネ用容器等では、容器本体や容器蓋を着色することにより、不透明や半透明または透明である容器内の写真感光材料の種類の識別に利用できるので好ましい(例えば、容器蓋の着色が、赤-リバーサルフィルム、緑-ISO感度400カラーネガフィルム、黒-ISO感度800カラーネガフィルム、白-マイクロフィルム)。着色用遮光性物質としては染料、着色顔料、白色顔料、金属粉末、金属繊維、金属フレーク、カーボンブラック等がある。

【0070】次に色別の着色用遮光性物質の代表例をあげる。

黒色；カーボンブラック、鉄黒(四三酸化鉄)、黒鉛(グラファイト)、ミネラルブラック、アニリンブラック等白色；酸化チタン、炭酸カルシウム、雲母、亜鉛華、クレー、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アンチモン白、鉛白、リトポン、ケイ酸マグネシウム等黄色；チタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー、クロムチタニウムイエロー、ジスアゾ顔料、バット顔料、キノフタレン顔料、イソインドリノン、ジnkイエロー、カドミウムイエロー、黄土、ピグメントイエローL、ハンザイエロー3G等【0071】赤色；ベンガラ、ジスアゾ顔料、ベルレン顔料、モノアゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、カドミウムレッド、ボンレッド2B、カーミン6B、ピラゾロンレッド、レーキレッドC、鉛丹、パーマメントレッド4R等青色；コバルトブルー、群青、紺青、フタロシアニンブルー、シアニンブルー、インダンスレンブルー、インジゴ、シアニンブルー等緑色；酸化クロムグリーン、チタニウムグリーン、ジnkグリーン、エメラルドグリーン、コバルトグリーン、ピグメントグリーン、フタロシアニングリーン、シアニングリーン等銀色；アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、スズ粉末等金色；銅粉末、銅合金粉末、アルミニウム粉末と黄色系顔料併用、アルミニウムペーストと黄

色系顔料併用等があるが、遮光性を確保する場合には、特にカーボンブラックと鉄黒が安価で樹脂の斑点状着色故障やブツ（異物状の固まり）が目立たない、遮光能力が優れる、写真性が良好である、酸化防止相乗効果を有する等の点で好ましい。

【0072】包装体やカートリッジ本体等にカラー印刷を施す場合は外観、印刷の彩光等の点から白色、灰色、黄色、金色または銀色に着色することが好ましい。太陽光下で長時間使用したり、太陽光下に長期間放置されたり、砂漠等でも使用される写真感光材料用射出成形品であるカメラ、APS用の樹脂製写真フィルムカートリッジ、写真フィルム用スプール、シート写真フィルムパック、シート写真フィルムパックホルダー、及びレンズ付きフィルムユニット等の場合には、白色、銀色、黄色及び金色等の着色用遮光性物質を単独又は2種類以上併用して光反射性の色に着色することが好ましい。

【0073】本発明の熱可塑性樹脂に混練することにより射出成形性を改良したり、遮光性物質の分散性改良や滑性向上させることができる滑剤の代表的なものを以下に例示する。

(1) 脂肪酸アミド系滑剤（飽和脂肪酸アミド系滑剤）  
 ■ベヘニン酸アミド系滑剤 ■ステアリン酸アミド系滑剤  
 （ヒドロキシステアリン酸アミド系滑剤）  
 ■パルミチン酸アミド系滑剤 ■ラウリン酸アミド系滑剤  
 （不飽和脂肪酸アミド系滑剤）  
 ■エルカ酸アミド系滑剤 ■オレイン酸アミド系滑剤 【0074】（ビス脂肪酸アミド系滑剤）  
 ■メチレンビスベヘニン酸アミド系滑剤 ■メチレンビスステアリン酸アミド系滑剤 ■メチレンビスオレイン酸アミド系滑剤 ■エチレンビスステアリン酸アミド系滑剤 ■ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド系滑剤 ■ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド系滑剤 【0075】

(2) 炭酸水素系滑剤；流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、ポリエチレンワックス（数平均分子量が10000以下、好ましくは8000以下、特に好ましくは6000以下）、ポリプロピレンワックス（数平均分子量が10000以下、好ましくは8000以下、特に好ましくは6000以下）、塩素化炭化水素、フルオロカルボン等。

(3) 脂肪酸系滑剤；高級脂肪酸（ $C_{12}$ 以上が好ましく、具体的にはカブロン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸、パルミチン酸等）、オキシ脂肪酸等。

(4) エステル系滑剤；脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル等。

(5) アルコール系滑剤；多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール等。

【0076】(6) 脂肪酸金属塩系滑剤（金属石鹸）；ラウリン酸、ステアリン酸、カブロン酸、カプリン酸、カプリル酸、ミリスチン酸、コハク酸、ステアリン酸、安息香酸、ヒドロキシステアリン酸、乳酸、フタル酸、リシノール酸、ナフテン酸、オレイン酸、パルミチン酸、エルカ酸等の炭素数が6～50個、好ましくは10～40個、特に好ましくは10～30個の高級脂肪酸とリチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、スズ、鉛等の金属との化合物が挙げられ、触媒残渣と中和して写真感光材料の写真を改良し、金型の錆の発生を防止し、遮光性物質の分散性を向上する働きがある好ましいものとしては、例えば、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸マグネシウム等である。特に好ましいものとしては、ステアリン酸カルシウムとステアリン酸亜鉛であり、最も好ましいものとしてはステアリン酸亜鉛が挙げられる。

【0077】(7) シリコーン系滑剤；各種グレードのジメチルポリシロキサン及びその変性物（信越シリコーン、東レシリコーン）、特に各種シリコーンオイルが樹脂流動性の向上、滑性の向上等の効果を発揮させるだけでなく、遮光性物質と併用すると、遮光性物質の分散性の向上、樹脂を白濁させてヘイズ（ASTM D-1003）を大きくさせる結果、着色力の向上、遮光性の向上等の予想外の効果を発揮するので好ましい。

【0078】以上の各種の滑剤の添加量は、樹脂や滑剤の種類や使用目的に応じて変動するが、0.01～5.0重量%、好ましくは0.02～4.0重量%、より好ましくは0.03～3.0重量%、特に好ましくは0.04～2.0重量%、最も好ましくは0.05～1.0重量%である。

【0079】上述したように、滑性の向上の他に、遮光性向上、樹脂の流動性向上、物理強度向上、成形サイクルの短縮、着色性向上等、各種の効果もある、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさないシリコーン系滑剤について、以下に更に詳述する。

【0080】各種グレードのジメチルポリシロキサン、及びその変性物（信越シリコーン、東レシリコーン）及

び、ポリメチルフェニルシロキサン、カルボキシル変性シリコン、オレフィン変性シリコン、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールで変成したポリエーテル変性シリコン、オレフィン／ポリエーテル変性シリコン、アミド変性シリコン、ポリジメチルシロキサン、アミノ変性シリコン、カルボキシル変性シリコン、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコン、エポキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン、アルコール変性シリコン等変性されたシロキサン結合を含有したシリコン系オイルである。

【0081】該シリコン系オイル中、写真感光材料の写真性に悪影響を与えることが少なく、滑性効果の大きい、特に写真感光材料用射出成形品に適用した場合に好ましいものはオレフィン変性シリコン、アミド変性シリコン、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性シリコン、オレフィン／ポリエーテル変性シリコン、カルボキシル変性シリコンである。

【0082】該シリコン系オイルは、射出成形品の物理強度を向上させ、表面硬度を向上させ、成形サイクルを短縮し、摩擦係数を改良し、摺動抵抗を低下させ、ウェルトラインやショートショットが発生しない美しい外観と、寸法精度や耐摩耗性や耐傷性に優れた、フィルム巻き上げ抵抗の小さいカメラ適性の優れた特性を有する写真感光材料用射出成形品を得ることが出来る。又摺動による光沢の低下を防止して、美しい外観を有する写真感光材料用射出成形品を得ることが出来る。

【0083】上記シリコン系オイルは、常温における粘度は1000～10000センチストークスの範囲が好ましく、特に好ましくは3000～6000センチストークス、最も好ましくは5000～3000センチストークスの高粘度のものがよい。添加量は種類、使用目的により異なるが、0.01～5.0重量%、好ましくは0.02～4.0重量%である。更に好ましくは0.03～3.0重量%、特に好ましくは0.04～2.0重量%である。

【0084】シリコン系滑剤は、単独で用いても2種類以上で用いても、また、他の滑剤や可塑剤と併用してもよい。このようなシリコン系オイル添加の効果は、以下の通りである。

(1) 樹脂の流動性を向上し、スクリーンのモーター不可を小さくし、メルトフラクチャー発生を防止する。

(2) プリードアウトして白粉状になる脂肪酸アミド等の滑剤を添加しなくとも滑性を十分確保できる。

(3) 射出成形品を白濁させ、遮光能力を向上できる。

(4) 射出成形品の物理強度を向上できる。

(5) 射出成形品の表面硬度を向上させ、耐摩耗性や耐傷性を向上できる。

【0085】本発明の写真感光材料用射出成形品中には、ポリアセタール樹脂やポリオレフィン樹脂やオレフィン系熱可塑性エラストマー等の熱劣化しやすい熱可塑性樹脂の熱劣化防止、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす熱分解性物質（アルデヒド化合物等）の発生を防止して写真性の向上等の目的により、酸化防止物質を1種類以上添加することが好ましい。酸化防止剤、及びラジカル捕獲剤や、ヒドロタルサイト類化合物、酸化防止相乗効果剤等の酸化防止物質の1種類以上を添加することにより、熱可塑性樹脂、滑剤、脂肪酸、有機造核剤、界面滑性剤等の添加剤の熱劣化や熱分解を防止し、熱可塑性樹脂組成物の流動性が著しく変化したり、ブツ（異物状の固まり）が発生するのを防止することができる。また、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす熱分解物質（アルデヒド等）の発生を防止することができる。

【0086】熱分解物質（アルデヒド等）を写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさない量に減少安定化させたり、反応安定化させたり、又は、吸着安定化させる公知の各種化合物、例えばヒドラジン化合物、尿素化合物等を添加することが好ましい。写真感光材料用射出成形品中のアセチルアセトン法で測定したアルデヒドの量は、500ppm以下、好ましくは300ppm以下、特に好ましくは150ppm以下、最も好ましくは75ppm以下にすることにより、写真性を良好に維持できる。しかし、悪臭、人体に対する悪影響を有するアルデヒドの写真感光材料用射出成形品中の含有量を50ppm以下、可能なら実質的な含有量を0に近づけるようにすべきである。

【0087】酸化防止物質の中で特に好ましい酸化防止剤の1種以上の添加量は0.001～1.0重量%、好ましくは0.005～0.7重量%、特に好ましくは0.01～0.45重量%、最も好ましくは0.02～0.3重量%添加する。添加量が0.001重量%未満であると添加効果がなく混練経費増になるだけである。また、添加量が1.0重量%を越えると、酸化・還元作用を利用している写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすと共に射出成形品の表面にブリードアウトして外観を悪化させる。更に、金型表面にプレートアウトして射出成形品の外観を悪化させたり、発煙が多くなり射出成形現場の環境を悪化させる。

【0088】このような酸化防止物質には、酸化防止剤、ラジカル捕獲剤、ヒドロタルサイト類化合物、酸化防止相乗効果剤がある。以下に、酸化防止物質の代表的なものである酸化防止剤の代表例を例示する。

(イ) フェノール系酸化防止剤；ビタミンE（トコフェロール）、トコフェロール類二量体（ $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、5, 7-ジメチルトコロール等）、6-tert-ブチル-3-メチルフェニル誘導体、2, 6-ジ-tert-ブチル-Pクレゾール、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、4, 4'-チオビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、アルキル化ビスフェノール、スチレン化フェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-（3'・5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピネート、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニル）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、ステアリル- $\beta$ （3, 5-ジ-4-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、1, 1, 3-トリリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3-（3'・5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン等。

【0089】（ロ）ケトンアミン縮合系酸化防止剤；6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重合体、トリメチルジヒドロキノリン誘導体等。

【0090】（ハ）アリルアミン系酸化防止剤；フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、N-フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-P-フェニレンジアミン、N・N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン、N・N'-ジ- $\beta$ -ナフチル-P-フェニレンジアミン、N-（3'-ヒドロキシブチリデン）-1-ナフチルアミン等。

【0091】（ニ）イミダゾール系酸化防止剤；2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイ

ミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール等。

【0092】（ホ）ホスファイト系酸化防止剤；アルキル化アリルホスファイト、トリス（モノ及び／又はジノニルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタントライルビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリリン酸ソーダ、トリ（ノニルフェニル）フォスファイト、2, 2'-メチレンビス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリフェニルフォスファイト等。

【0093】（ヘ）チオ尿素系酸化防止剤；チオ尿素誘導体、1, 3-ビス（ジメチルアミノプロピル）-2-チオ尿素等。

【0094】（ト）その他空気酸化に有用な酸化防止剤；チオジプロピオン酸ジラウリル等。

【0095】光に当たると着色して遮光能力を向上させる予想外の効果も有する、本発明に最も好ましいヒンダードフェノール系酸化防止剤の代表例を以下に示す。1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3-（3'・5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、オクタデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナメート、2, 2', 2'-トリリス〔（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕エチルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリリス（4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジ-メチルベンジル）イソシアヌレート、テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）4, 4'-ビフェニレンジ亜リン酸エステル、4, 4'-チオビス（6-tert-ブチル-O-クレゾール）、2, 2'-チオビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノール）、トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシ・メチル-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール



ル：2，6-ジ-tert-4-n-ブチルフェノール、2，6-ビス（2'-ハイドロキシ-3'-tert-ブチル-5-メチルベンジル）-4-メチルフェノール、4，4'-メチレン-ビス-（6-tert-ブチル-オークレゾール）、4，4'-ブチリデン-ビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、3・9-ビス〔1・1-ジメチル-2-〔β-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕2，4・8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン等が挙げられる。

【0096】上述したような酸化防止剤の中でも、特に融点が100℃以上、好ましくは120℃以上のものが好ましい。また、燐系酸化防止剤と併用することが効果的である。更にまた、燐系酸化防止剤の少なくとも1種と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の少なくとも1種と、ハイドロタルサイト類化合物等の含水複塩化合物の少なくとも1種の合計3種類以上を併用することが特に好ましい。

【0097】上記ビタミンE（トコフェロール）、トコフェロール類二量体（α-トコフェロール、β-トコフェロール、5，7-ジメチルトコール等）は、優れた酸化防止作用の他に、成形品を黄色に着色させてカーボンブラック等の遮光性物質と併用すると、遮光能力をカーボンブラック等の遮光性物質の単独添加の場合よりも向上させ、かつ、分散性も向上させる等の予想外の効果を発揮させることができる。

【0098】このため、遮光性物質の添加量を10%以上減少させても、カーボンブラック等の遮光性物質の単独添加の場合と同等の遮光性を有する射出成形品を得ることが可能になる。この結果、写真性の悪化防止、物理強度の向上、外観向上、材料費減少等の効果が発揮され、本発明の写真感光材料用射出成形品として特に好ましい。

【0099】特に好ましい酸化防止剤は低揮発性の高分子量フェノール型酸化防止剤（商品名Ireganox 1010、Ireganox 1076、Topanol CA、Ionox 330等）、ジウラリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジアルキルフォスフェート等である。

【0100】フェノール系酸化防止剤と燐系酸化防止剤とカーボンブラックと併用すると酸化防止効果が特に発揮されるので好ましい。その他、プラスチック・データ・ハンドブック（KK工業調査会発行）の794～799ページに開示された各種酸化防止剤や、プラスチック添加剤データ集（KK化学工業社）の327～32

9ページに開示された各種酸化防止剤や、PLASTICS AGE ENCYCLOPEDIA進歩論 1986（KKプラスチック・エージ）の211～212ページに開示された各種酸化防止剤等を写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさないように種類や添加量を選択して用いることが可能である。

【0101】2種以上の酸化防止剤の組み合わせとしては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とペンタエリスリトールホスファイト化合物系酸化防止剤との組み合わせ、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とジ有機ペンタエリスリトールジホスファイト化合物系酸化防止剤との組み合わせ、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と亜リン酸エステル系酸化防止剤との組み合わせ等、アルキル置換モノフェノール系酸化防止剤、及びアルキル置換多価フェノール系酸化防止剤、及び有機ホスファイト化合物系酸化防止剤、及び有機亜リン酸エステル系酸化防止剤、もしくは、このいずれか、もしくは2種類以上組み合わせから選択されたものがある。

【0102】これらのなかでヒンダード系酸化防止剤が熱劣化しやすいが、遮光性物質の分散性を良好し、触媒残渣を中和して、写真感光材料を写真性を改良したり、金型の鉄を含む金属設備の錆の発生を防止するステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩の熱劣化を防止することができ、ブツの発生を大幅に減少させることかできるのみならず、写真感光材料の写真性を良好させることができるため特に好ましい。

【0103】特に、遊離基連鎖停止剤の代表例である融点が100℃以上、好ましくは120℃以上の前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤の少なくとも1種と、過酸化物分解剤である燐系酸化防止剤の少なくとも1種とを併用して用いることが写真性を悪化させずに樹脂や添加剤の熱劣化防止効果を高めることができるので好ましい。

【0104】写真感光材料の写真性への悪影響が少なく、樹脂熔融温度（130～400℃）でも熱分解が少なく、経時によるブリードアウトも少ない等、多くの優れた特性を有する点から、分子量は200以上、好ましくは300以上、特に好ましくは400以上、最も好ましくは500以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤と燐系酸化防止剤がよい。

【0105】本発明の写真感光材料用射出成形品中に含有させるのに最も好ましい酸化防止剤としては、例えば、各種のヒンダードフェノール系酸化防止剤、より具体的にはテトラキス〔メチレン-3-（3，5-ジ-tert-

チル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-*t*-ブチルフェノール) プロピオネート、トリス-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、1, 3, 5-トリス-(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-ジ-*t*-ブチル) ブタン等がある。

【0106】本発明の写真感光材料用射出成形品中に含わせることができるラジカル捕獲剤としては、例えば、1・1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1, 3, 5-トリフェニルフェルダジル、2・2, 6・6-テトラメチル-4-ピペリドン-1-オキシル、*N*-(3-*N*-オキシアニリノ-1・3-ジメチルブチリデン)-アニリンオキシド、塩化第二鉄などのような高原子価金属塩、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジブチルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、ヒドロキノン、*t*-ブチルカテコール、ジチオベンゾイルジスルフィド、*p*, *p*'-ジトリルトリスルフィド、ベンゾキノン誘導体、ニトロ化合物、およびニトロソ化合物などを挙げることができる。

【0107】これらのうちでも、ヒドロキノンをを用いることは特に好ましい。また、上記のラジカル捕獲剤は単独で用いてもよく、あるいは数種類を併用することもできる。添加量は、0.001~1.0重量%、好ましくは0.005~0.7重量%、特に好ましくは0.01~0.45重量%である。さらに各種の酸化防止剤や酸化防止相乗効果剤や、老化防止剤の1種以上とを併用することも好ましい。

【0108】酸化防止相乗効果剤は、上記酸化防止剤やラジカル捕獲剤やヒドロタルサイト類化合物の1種以上と併用することにより、樹脂や低分子量の添加剤(滑剤や帯電防止剤や有機造核剤や防滴剤や相溶化剤等)の熱劣化や熱分解を防止し、物理強度の低下や樹脂の流動性が著しく変化したり、金型のゲート詰まりやショートショットやブツが発生するのを防止できる。さらに写真感光材料に悪影響を及ぼす熱分解物質(アルデヒド等)の発生を防止する。このような作用をする酸化防止相乗効果剤としてはリン酸、クエン酸、リン酸化合物、クエン酸化合物等がある。特にリン酸金属塩とクエン酸金属塩が好ましい。添加量は、0.001~1.0重量%、好ましくは0.005~0.7重量%、特に好ましくは0.01~0.45重量%である。0.001重量%未満では添加効果がなく、1.0重量%を越えても増量効果が小さく、材料費増となるだけである。

【0109】本発明の写真感光材料用射出成形品中には、触媒残渣を中和したり、塩酸等のハロゲン化合物を吸収して写真性に悪影響を及ぼす物質を無害化したり、樹脂焼け故障等を防止したりするために以下に代表されるハイドロサイト類化合物、及び脂肪酸金属塩、またはこれらのいずれか一方を少なくとも、0.001~5.0重量%、好ましくは0.005~4.0重量%、特に好ましくは0.01~3.0重量%、最も好ましくは0.02~2.0重量%添加する。0.001重量%未満では添加効果が発揮されず、混練経費増となるだけであり、5.0重量%を越えても増量した添加効果がなく、ウェルドラインやブツの発生だけでなくコストアップとなる。

【0110】ハイドロタルサイト類化合物は、一般式が、 $M_x R_y (OH)_{2x+3y-2z} (A)_z \cdot a H_2 O$  {*M*はMg、Ca又はZn、*R*はAl又はCr又はFe、*A*はCO<sub>3</sub>又はHPO<sub>4</sub>、*x*、*y*、*z*、*a*は正数}で示される複塩である。

【0111】具体的な代表例を示すと、Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>8</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>20</sub>CO<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O、Mg<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>14</sub>CO<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>22</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>HPO<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O、Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>O、Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>4.5</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>13</sub>・3.5H<sub>2</sub>O等がある。

【0112】または一般式が、 $M_{(1-x)} \cdot Al_x \cdot (OH)_2 X_{x/n} \cdot m H_2 O$  {ただし式中、*M*はアルカリ土類金属およびZnを示す。*X*は*n*価のアニオンを示す。そして、*x*および、*m*、*n*は下記条件を満足する。

$$0 < x < 1$$

$0 \leq m \leq 2$  *n*=1~4の整数で表される屈折率が(Larsenの油浸法で測定)が1.40~1.55の範囲であるハイドロタルサイト類化合物である。}

【0113】上記式において*X*で表される*n*価のアニオンの例としては、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HB<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>、Fe(CN)<sub>4</sub><sup>4-</sup>、CH<sub>3</sub>COC<sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)COO<sup>-</sup>である。

【0114】好ましい具体例を以下に示す。

Mg<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub>・0.54H<sub>2</sub>O Mg<sub>0.67</sub>Al<sub>0.33</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.165</sub>・0.54H<sub>2</sub>O Mg<sub>0.67</sub>Al<sub>0.33</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.155</sub>・0.54H<sub>2</sub>O Mg<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>・0.54H<sub>2</sub>O Mg<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.125</sub>・0.54H<sub>2</sub>O Mg<sub>0.83</sub>Al<sub>0.17</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.085</sub>・0.54H<sub>2</sub>O等【0115】

上述したようなハイドロタルサイト類化合物は、天然物であっても、合成品であってもよい。これらのハイドロタルサイト類化合物は、マグネシウム、アルミニウム等を主成分としており、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼしたり、成形機に用いられている金属の発錆の原因と考えられる塩素イオン等のハロゲン化イオンを吸着して無害化する能力に優れている。さらに熱可塑性樹脂中のモノマーや各種添加剤中の揮発性物質等写真性に悪影響を及ぼす物質を吸着安定化するものと推定される。ハイドロタルサイト類化合物の具体的な合成方法としては、例えば、特公昭 46-2280 号公報及び特公昭 50-30039 号公報等に開示されている公知の方法も使用できる。

【0 1 1 6】本発明では特に上記のハイドロタルサイト類化合物が好ましく、その結晶構造、結晶粒子径に制限されることなく使用可能である。ハイドロタルサイト類化合物の天然品としては、ハイドロタルク石、スチヒタイト、パイロオーライト等がある。これらのハイドロタルサイト類化合物は単独で使用しても、2 種以上混合して使用してもよい。

【0 1 1 7】特に前述した各種酸化防止剤や各種脂肪酸金属塩と併用することが写真性を悪化させずに、遮光性物質やハイドロタルサイト類化合物の分散性向上の点で好ましい。また、射出成形等の加工性、物性等を特に向上させるためには平均 2 次粒子径が  $20\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $10\mu\text{m}$  以下、特に好ましくは  $5\mu\text{m}$  以下、BET 比表面積が  $50\text{m}^2/\text{g}$  以下、好ましくは  $40\text{m}^2/\text{g}$ 、特に  $30\text{m}^2/\text{g}$  以下である。

【0 1 1 8】本発明においてハイドロタルサイト類化合物は、表面被覆物質で処理して利用するのが、分散性を向上させるので好ましい。表面被覆する事により、樹脂に対する分散性ないし親和性が一層向上し、射出成形適性、物理強度等も向上する。

【0 1 1 9】このような表面被覆物質の例としては、前述の遮光性物質の表面被覆物質(1)～(20)等を用いることが出来るが、特に好ましいのは、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす触媒残渣や重金属を無害化させたり錆の発生を防止する働きを有する例えば、ラウリル酸ソーダ、ラウリル酸カリウム、オレイン酸ソーダ、オレイン酸カリウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ソーダ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カリウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸ソーダ、パルミチン酸カリウム、カプリン酸ソーダ、カプリン酸カリウム、ミリスチン酸ソーダ、ミリスチン酸カリ

ウム、リノール酸ソーダ、リノール酸カリウムなどのような高級脂肪酸の金属塩類を例示することができる。

【0 1 2 0】また、ラウリル酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、リノール酸などに代表される高級脂肪酸類；ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機スルホン酸金属塩類；イソプロピルトリイメステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、ビニルトリエトキシシラン、ガンマメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマグリシドオキシプロピルトリメトキシシランなどのようなカップリング剤類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類、シリコーン類、ワックス類の各種滑剤などを例示することができる。

【0 1 2 1】これら表面被覆物質による表面被覆は、例えば、温水にハイドロタルサイト類化合物を懸濁した状態のところに、攪拌下に、高級脂肪酸のアルカリ金属塩の水溶液を加えることにより、或いは、ハイドロタルサイト類化合物粉末をヘンシェルミキサー等の混合機により攪拌下、高級脂肪酸の溶液とか、カップリング剤の希釈液を滴下することにより行うことができる。

【0 1 2 2】これら表面被覆物質の量は適宜に選択変更できるが、ハイドロタルサイト類化合物 100 重量部に対して、約 0.01～50 重量部、好ましくは 0.05～35 重量部、特に好ましくは 0.1～20 重量部、最も好ましくは 0.5～10 重量部程度が適当である。さらに本発明の主旨を損なわない限りは少量の他の金属酸化物等の不純物を含んでもよい。

【0 1 2 3】さらにハイドロタルサイト類化合物の分散をより良好にするために例えば高級脂肪酸や脂肪酸アミド系滑剤やシリコーンオイルやソルビタンモノステアレートのようなソルビタン脂肪酸エステルやグリセリンモノステアレートのようなグリセリン脂肪酸エステルなどの 1 種以上を分散剤として樹脂組成物中に合計量 0.01～5 重量％、好ましくは 0.05～4 重量％、特に好ましくは 0.08～3 重量％、最も好ましくは 0.1～2 重量％添加してもよい。

【0 1 2 4】ハイドロタルサイト類化合物と併用することにより、写真性の悪化防止、射出成形の安定性、射出成形機や金型の防蝕（防錆とも言う）効果が向上し、射出成形品の着色や、樹脂劣化を防止するほか、透明成形品では透明度を向上させ、物理強度低下を防止し、樹脂

焼けによるブツの発生や着色故障の発生を防止する作用等が相乗的に向上する。フェノール系酸化防止剤や燐

(ホスファイト)系酸化防止剤及び脂肪酸金属塩から成る群より選択された1種以上の安定剤と併用することが写真感光材料の写真性悪化がほとんどなく、射出成形機や金型の防蝕(防錆とも言う)効果及び酸化防止効果が大きくなるので特に好ましい。

【0125】この場合、写真感光材料の写真性能に悪影響を及ぼさないようにするためには写真感光材料用射出成形品中に、(1)フェノール系酸化防止剤を0.0005~0.5重量%、好ましくは0.001~0.4重量%、特に好ましくは0.002~0.3重量%添加する。

(2)燐系酸化防止剤0.0005~0.5重量%、好ましくは0.001~0.4重量%、特に好ましくは0.002~0.1重量%添加する。

(3)ハイドロタルサイト類化合物及び脂肪酸金属塩(金属石けん)、もしくはこれらのいずれか一種以上を0.001~5重量%、好ましくは0.005~4重量%、特に好ましくは0.01~3重量%添加する。且つ(1)+(2)+(3)の合計含有量が0.0015~6重量%、好ましくは0.002~5重量%、特に好ましくは0.003~4重量%、最も好ましくは0.005~3重量%写真感光材料用射出成形品中に含まれるようにする。いずれにしてもこれらの添加物は樹脂劣化を防止できる最小量添加することが写真性能を悪化させず、ブリードアウトを防止し、コストアップを抑制する点からも好ましい。

【0126】ハイドロタルサイト類化合物と併用することが好ましく、且つハイドロタルサイト類化合物と同様の優れた効果を発揮するだけでなく、さらに樹脂の流動性を向上し、滑剤及び遮光性物質の分散性としての効果を発揮する脂肪酸金属塩(金属石けんとも言う)について説明する。

【0127】脂肪酸金属塩の代表例としては、ラウリン酸、ステアリン酸、コハク酸、ステアリン酸、乳酸、フタル酸、安息香酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、ナフテン酸、オレイン酸、パルミチン酸、エルカ酸等の高級脂肪酸と、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スズ、カドミウム、アルミニウム、亜鉛、鉛等の金属との化合物が挙げられ、好ましいものとしては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸マグネシウム等が挙げられる。

【0128】本発明の写真感光材料用射出成形品中には無機造核剤及び有機造核剤の1種又は2種以上を添加することができる。無機造核剤及び有機造核剤の1種又は2種以上を添加することにより、表面硬度や剛性やアイゾット衝撃強度や耐摩耗性等を改善することができる。また、結晶性樹脂のポリオレフィン樹脂、特にホモポリエチレン樹脂、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂に添加した場合は、上記特性以外に透明性、結晶化速度、射出成形性(サイクル短縮、成形故障減少)を改善できる。

【0129】無機造核剤及び有機造核剤の1種又は2種以上の射出成形品中の合計含有量は、0.001~10重量%が好ましく、0.005~8重量%がより好ましく、0.01~5重量%が最も好ましい。合計含有量が0.001重量%未満であると、含有効果がなく、混練経費増となるだけである。また、合計含有量が10重量%を超えると、増量効果がなく、コストアップになるだけである。さらに、有機造核剤の場合は、射出成形時の発煙が多くなり、且つ、経時により射出成形品の表面にブリードアウトして外観を悪化させる。さらに白粉となって写真感光材料の感光層に付着して、現像阻害を起こす問題を発生するようになる。

【0130】本発明に使用できる有機造核剤としては、カルボン酸、ジカルボン酸、これらの塩及び無水物、芳香族スルホン酸の塩及びエステル、芳香族ホスフィン酸、芳香族ホスホン酸、芳香族カルボン酸、その他のアルミニウム塩、芳香族リン酸金属塩、炭素数8~30のアルキルアルコール、多価アルコールとアルデヒドの縮合物、並びにアルキルアミンなどである。

【0131】なお、カルボン酸類は、その誘導体を含めて総称するもので、代表例をあげるとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、メサコン酸、アングリカ酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸、(エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル、アクリル酸アミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジア

ミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N, N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N, N-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、スマル酸-N-モノエチルアミド、フマル酸-N, N-ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N, N-ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N, N-ジブチルアミド、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マタクリル酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸亜鉛、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、塩化マレニル、グリシジンマレエート、マレイン酸ジプロピル、アコニチン酸無水物、ソルビン酸等を挙げることができる。

【0132】有機造核剤の中で特に好ましいソルビトール化合物の代表例を以下に示す。

di-(o-methylbenzylidene)sorbitol o-methylbenzylidene-p-methylbenzylidenesorbitoldi-(o-methylbenzylidene)sorbitol m-methylbenzylidene-o-methylbenzylidenesorbitoldi-(o-methylbenzylidene)sorbitol hm-methylbenzylidene-p-methylbenzylidenesorbitol 1・3-heptanylidenesorbitol 1・3, 2・4-diheptanylidenesorbitol 1・3, 2・4-di(3-nonyl-3-pentenylidene)sorbitol 1・3-cyclohexanecarbylidenesorbitol 1・3, 2・4-dicyclohexanecarbylidenesorbitol 1・3, 2・4-di(p-methylcyclohexanecarbylidene)sorbitol Aromatic hydrocarbon groups or derivatives thereof 1・3-benzylidenesorbitol 1・3, 2・4-dibenzylidene-D-sorbitol 1・3, 2・4-di(m-methylbenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(p-methylbenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(p-hexylbenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(1-naphthalenecarbylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(phenylacetylidenesorbitol 1・3, 2・4-di(methylbenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(ethylbenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(propylbenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(methoxybenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(ethoxybenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(p-methylbenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(p-

chlorbenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(p-methoxybenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(alkylbenzylidene)sorbitol 1・3, 2・4-di(methylbenzylidene)sorbitol aluminumbenzoate、等

【0133】本発明の遮光性物質や繊維状充填の分散性を向上させ、射出成形品の物理強度を向上させる働きを有する各種の熱可塑性エラストマーの代表例を以下に述べる。熱可塑性エラストマー（以下、TREと表示）は、大別するとスチレン系（以後SBCと表示）、エステル系（以後TPEと表示）、オレフィン系（以後TPOと表示）、塩化ビニル系（以後TPVCと表示）、アミド系（以後TPAEと表示）、結晶性1, 2ポリブタジエン系（以後RBと表示）、アイオノマー系、フッ素系（以後F-TPEと表示）、ウレタン系（以後TPUと表示）、イソブレン系など各種の化学構造のものがある。

【0134】市販の代表的なTPEを以下に示す。TPR(Uniroyal)、TPNor Some1(E. I. du Pont de Nemours)、Telcar, Estane(B. F. Goodrich Chemical)、Vistaflex(Exxon Chemical)、Visalon(Esso Chemical)、Pro-fax(Hercules)、ET(Allied Chemical)、Renflex(RenPlastics)、Santoprene(Monsanto)、Keltan-TP(Naamloze Vennootschap DSM)、Uneprene(International Synthetic Rubber)、Dutral TP(Montedison)、Dutral TP(Montedison)、エスプレネEPR(または住友TPE)(住友化学工業)、ミラストマー(三井石油化学工業)、JSR-サーモラン(日本合成ゴム)等。

【0135】スチレン系熱可塑性エラストマーの詳細について以下に示す。本発明のシングルサイト触媒を用いて重合製造した分子量分布(前記GPC法により求めた重量平均分子量Mw/数平均分子量Mn)が1.1~1.0、好ましくは1.3~8、特に好ましくは1.5~5の熱可塑性樹脂や他の従来の各種熱可塑性樹脂との相容性が優れるだけでなく、遮光性物質の分散性が優れるスチレン系熱可塑性エラストマーを含む遮光性写真感光材料用射出成形品は、本発明には特に好ましい。特に遮光性物質を高濃度に含有するマスターバッチ樹脂ベレット用にスチレン系熱可塑性エラストマーを用いると分散性、物理強度、外観の優れた射出成形故障の発生が少ない着

色写真感光材料用射出成形品を得ることができるので好ましい。

【0136】マスターバッチ樹脂ペレットの樹脂組成物がスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する場合、希釈用樹脂組成物が結晶性樹脂（オレフィン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、線状ポリエステル系樹脂等）または非結晶性樹脂（スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、メタクリル酸系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等）のいずれかであっても、あるいは両樹脂の混合したものであっても、更にはリサイクル樹脂が混入されても良好に相溶化した射出成形用着色樹脂組成物となる。ここでスチレン系熱可塑性エラストマーとは、スチレン系モノマー（ハードセグメント）と、スチレン系モノマーと共重合しうるモノオレフィンまたはジオレフィン等の他のモノマー（ソフトセグメント）とのランダム、ブロック、グラフト等の共重合体（特に好ましくはブロック共重合体）、及びこれらの共重合体の水素添加物である。

【0137】なお、スチレン系モノマーとしては例えば、スチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、p-メトキシスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-ジビニルベンゼン、p-（クロロメトキシ）-スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、p-メトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられる。これらの中では、スチレンが特に好ましく挙げられる。ジオレフィンとしては例えばジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルノルボルネン等の非共役ジエン、またはブタジエン、イソプレン等の共役ジエンが挙げられる。これらのなかではブタジエンが特に好ましい。

【0138】また、モノオレフィンとしては、例えばエチレンの他、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらのなかではエチレン、プロピレンが特に好ましい。ブロック共重合体の構造としてはソフトセグメントの両端にハードセグメントが結合するいわゆるABA型、両ブロックの繰り返し構造を有するマルチブロック型、両ブロックが放射状に結合したラジアルブロック型がある。使用温度領域においてはポリスチレンブロックがガラス状態のドメイン

を形成してセグメント中に数十nmの大きさで分散し、ソフトセグメントを拘束することによって物理的架橋点を形成する。

【0139】かかるスチレン系熱可塑性エラストマーは上記の適当なモノマーを周知の適当な方法、例えばアニオンリビング重合法や、バッチ塊状重合法、連続塊状重合法、懸濁重合法、連続溶液重合法、乳化重合法等のラジカル重合法によって共重合することにより得ることができる。かかる重合方法のなかではアニオンリビング重合が特に好ましく、ジエン系ポリマーのマイクロ構造を規制するため開始剤には有機リチウム化合物が一般的に用いられる。また重合法には両成分を逐次的に重合する方法（逐次重合法）と逐次重合の後カップリング反応で分子を結合する方法があり、ラジアルブロック型は多官能カップリング剤を用いる後者の方法で製造される。

【0140】スチレン系モノマーと共重合しうるモノオレフィンまたはジオレフィン等の該他のモノマーの、スチレン系モノマー中の含有量は1~12重量%、好ましくは1.5~10重量%、特に好ましくは2~8重量%の任意の量である。スチレン系モノマーと共重合しうるモノオレフィンまたはジオレフィン等の該他のモノマーの、スチレン系モノマー中の含有量が1~12重量%であれば、例えば0℃以下の低温度条件下で用いられることの多い写真フィルム用スプール、写真フィルム用カートリッジ、インスタントフィルムユニット、カメラボディ、シート写真フィルムパックホルダ、写真フィルム用マガジン、レンズ付き写真フィルムユニット等が30cm以上の高さから落下した時の衝撃強度不足を防止でき、また耐摩耗性に優れ、更に写真感光材料を3か月以上の長期間密封状態で保存される場合でも、経時で写真性に悪影響を及ぼしたりするカブリが増加したり部分的に感度が上昇したりすることを防止することができる。

【0141】かかるスチレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては例えばスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレン-エチレン-ブチレンブロック共重合体樹脂、スチレン-イソプレン共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体樹脂、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体樹脂等である。かかるスチレン系熱可塑性エラストマーの

なかでスチレン-ブタジエン共重合体樹脂及びその水素添加物が特に好ましい。

【0142】代表的なスチレン系熱可塑性エラストマーの商品名と製造会社名を以下に示す。Kraton（またはCaliflex TR）、Kraton G（またはEllexar）（Shell Chemical）、Solprene T（Phillips Petroleum）、Europrene SOL T（ANIC）、Solprene T（Petrochi）、タフプレネ（旭化成）、ソルプレネ T、アサプレネ T（日本エラストマー）、クリアレン（電気化学）、JSR、SBR（日本合成ゴム）等。

【0143】また上記スチレン系熱可塑性エラストマーの代わりに、あるいはスチレン系熱可塑性エラストマーとともに、上記スチレン系熱可塑性エラストマーを変性させたものを用いてもよい。スチレン系熱可塑性エラストマーを変性させるにはどのような方法を用いてもよいが、例えば不飽和カルボン酸またはその誘導体を変性剤として変性させることができる。

【0144】不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、エンドービスクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸（エンディック酸）、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸等の不飽和モノあるいはジカルボン酸、またはその誘導体、例えば酸、ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。誘導体の具体例としては、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、エンディック酸無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル等が挙げられる。

【0145】これら変性剤は単独で、あるいは2種以上併用することもできる。上記変性剤としての不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量はスチレン系熱可塑性エラストマーの種類によっても異なり一概には言えないが、一般にはスチレン系熱可塑性エラストマーに対して略0.1～15重量%程度、好ましくは略0.1～10重量%の任意の量である。変性スチレン系熱可塑性エラストマーは、上記の原料スチレン系熱可塑性エラストマーと不飽和カルボン酸またはその誘導体を溶液法または溶液混練法等の既知の変性法を利用して共重合することにより得ることができる。

【0146】以下に各種の相溶化剤の代表例を示す。相溶化剤とは、同種でも特性の異なる熱可塑性樹脂、リサイクル熱可塑性樹脂とバージン熱可塑性樹脂、遮光性樹

脂を高濃度に配合したマスターバッチ熱可塑性樹脂と希釈用熱可塑性樹脂又はこれらを組み合わせた樹脂のように、単一の熱可塑性樹脂にはない新しい性質、性能を発現しようとする際、相溶化を達成できる物質である。本発明の写真感光材料用射出成形品中への相溶化剤の配合量は、0.5～45重量%が好ましく、1～40重量%がより好ましく、2～35重量%が特に好ましく、4～30重量%が最も好ましい。

【0147】なお、これら相溶化剤の配合量が0.5重量%未満であると、物理強度の向上、外観の向上及び相溶性の向上を効果的に達成することができない。また、配合量が45重量%を越えると剛性が不充分になったり、写真感光材料に悪影響を及ぼす恐れがあり、また、高価であるためコストが高くなり、経済的に実用化困難になるものである。

【0148】相溶化剤には、非反応型相溶化剤と反応型相溶化剤とがある。相溶化剤の具体的な代表例を以下に示す。

〔非反応型相溶化剤の代表例〕

スチレン・エチレン・ブタジエンブロック共重合体樹脂  
ポリエチレン・ポリスチレングラフト共重合体樹脂  
ポリエチレン・ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体樹脂  
ポリエチレン・ポリメチルメタクリレートブロック共重合体樹脂  
エチレン・プロピレン・ジエン共重合体樹脂  
エチレン・プロピレン共重合体樹脂  
ポリスチレン・低密度ホモポリエチレングラフト共重合体樹脂  
ポリスチレン・高密度ホモポリエチレングラフト共重合体樹脂  
水添スチレン・ブタジエン共重合体樹脂  
スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂  
スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂  
塩素化ポリエチレン樹脂  
ポリプロピレン・ポリアミドグラフト共重合体樹脂  
ポリプロピレン・エチレン・プロピレン・ジエン共重合体樹脂  
ポリスチレン・ポリアクリル酸エチルグラフト共重合体樹脂  
ポリスチレン・ポリブタジエングラフト共重合体樹脂  
ポリスチレン・ポリメチルメタクリレートブロック共重合体樹脂等【0149】〔反応型相溶化剤の代表例〕

無水マレイン酸化エチレン・プロピレン共重合体樹脂  
無水マレイン酸化スチレングラフト共重合体樹脂  
無水マレイン酸化スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂  
無水マレイン酸化スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂  
エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体樹脂  
エチレン・グリシジルメタクリレート・スチレングラフト共重合体樹脂  
エチレン・グリシジルメ

タクリレート・メチルメタクリレートグラフト共重合体樹脂無水マレイン酸グラフトポリプロピレン共重合体樹脂等【0150】内外の市販相溶化剤の代表例を示す。

Kroton G (組成: 水添SBS、水添SEBS及びマレイン化物、Shell)

Royal tuf (組成: EPDM・スチレングラフト共重合体樹脂、マレイン化EPDM、EPDM・アクリロニトリル共重合体樹脂、Uniroyal)

Modiper (モディパー) (組成: 各種2種の樹脂のブロック又はグラフト共重合体樹脂、日本油脂)

Paraloid (組成: マレイン化EPDM、コア・シェルタイプのブロック共重合体樹脂、Rohm and Haas)

Reseda (レゼダ) (組成: スチレン・メチルメタクリレートグラフト共重合体樹脂、東亜合成)

ボンドファースト (組成: エチレン・メタクリル酸グリニジル共重合体樹脂、住友化学)

EXXelor (組成: マレイン化EPDM、EXxon Chem)

タフテック (組成: SBS、SEBSとそのマレイン化物、旭化成)

Bennet (組成: EVA・EPDM・ポリオレフィングラフト共重合体樹脂、High Tech Plastics)

Dylark (組成: スチレン・無水マレイン酸共重合体樹脂、ARCO)

レクスパール (組成: エチレン・メタクリル酸グリシジル共重合体樹脂、日本石油化学)

VMX (組成: EVA50部にスチレン50部を含浸重合、三菱油化)

(SBS/スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂の略号)

SEBS/スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂の略号

EPDM/エチレンプロピレン・ジエン共重合体樹脂の略号

EVA/エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂の略号)

【0151】各種の有機造核剤は、単独で用いても各種の無機造核剤との併用、有機造核剤の2種以上を併用することもできる。また、有機造核剤及び無機造核剤、もしくはこれらの方の表面を各種の脂肪酸、脂肪酸化合物やシリコン等の滑剤、カップリング剤、可塑剤、界面活性剤等の前記各種の遮光性物質の表面被覆剤等を含む分散剤や湿潤剤等で被覆することができる。特に好ま

しいのは高級脂肪酸と高級脂肪酸化合物(好ましいのは高級脂肪酸金属塩)と可塑剤の1種以上で表面被覆したジベンジリデンソルビトール化合物である。

【0152】無機造核剤の代表的なものとしては、例えば、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト等の粘度類、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、等の無機塩、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛等の金属塩化合物等が挙げられる。

【0153】これらの有機造核剤や無機造核剤の配合量は、樹脂組成物中に0.01~5重量%、好ましくは0.3~3.5重量%、特に好ましくは0.06~2重量%、最も好ましくは0.1~1重量%である。配合量が0.01重量%よりも少ないと剛性、生産性、耐熱性、及び硬度などの向上がみられない。一方、その配合量を5重量%より多くしても、剛性などがそれ以上向上せず、ブリードアウトや着色故障の発生が多くなり、かつ、材料費増となるだけである。

【0154】これら造核剤の中で悪臭もなく、アルデヒド化合物の発生が少なく写真感光材料の写真性に悪影響を与えず、造核効果が最も高く、成形サイクルを最も短縮可能であり、射出成形故障の発生を最も減少できる等、種々の効果を発揮する点からソルビトール誘導体が好ましく挙げられる。

【0155】本発明における写真感光材料用射出成形品中には、ブロッキング防止剤を好ましく添加することができる。ポリオレフィン樹脂、特にエチレンを含む共重合体樹脂は、粘着性が有るためにブロッキングを起こしやすい。そのために、ポリオレフィン樹脂製射出成形品どうし間でブロッキングが発生し、搬送が困難になったり、静電気が発生し写真感光材料にスタチックマーク故障を発生させたりする。

【0156】このようにブロッキングが発生すると、写真感光材料用射出成形品の製造、及びその後の加工包装における作業性を損なうのみならず、その写真感光材料用射出成形品を使用して写真感光材料包装体を製造しようとする、写真感光材料と写真感光材料用射出成形品とのブロッキングを起こし、写真感光層を損なったり、スタチックマークが発生したり、写真感光材料の挿入性



が悪化したり、写真フィルムの巻き戻しが困難になったりする。

【0157】このため、本発明においては、写真感光材料用射出成形品中に、ブロッキング防止作用のある遮光性物質と写真感光材料との滑性向上とブロッキング防止効果の大きい滑剤、及びブロッキング防止剤とを含有させてこれらの様々なトラブルを防止することが好ましい。

【0158】特にブロッキング防止効果が大きくて写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことのない、本発明において使用可能なブロッキング防止剤の代表的な例としては、ハイドロタルサイト類化合物、非晶質ゼオライト、微粉末のシリカ、天然または合成の二酸化珪素、クレー、炭酸カルシウム、天然または合成のゼオライト、非晶質化したアルミノ珪酸塩、無水非晶質アルミノシリケート、チタンホワイト（二酸化チタン）、ケイソウ土、非晶質アルミノシリケートと微細な不定形シリカとの混合物、ゼオライト粒子上に微細な炭酸カルシウムを沈積させた複合微粉末、金属置換型結晶性アルミノ珪酸塩、金属置換 A 型ゼオライト、アスベスト、珪酸ゲル、珪酸アルミニウム、ヒドロキシソーダライト、カオリナイト、タルク、酸化マグネシウム、繊維状マグネシウムオキシサルフェート（塩基性硫酸マグネシウム）、合成珪酸アルミニウムマグネシウム、弗化リチウム等を挙げることができる。

【0159】本発明の写真感光材料用射出成形品においては、完全な遮光性を確保するために写真感光材料用射出成形品に、以下に挙げる遮光性物質の分散剤を含有させることが好ましい。

【0160】本発明において、感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことのない、好ましい遮光性物質の分散剤の代表的なものとしては、重量平均分子量が 5000～50000 の低分子量スチレン系重合体類、重量平均分子量が 500～20000 のポリエチレンワックス、またはポリプロピレンワックス、及びこれらの誘導体類、脂肪酸金属塩、エチレンビスアמיד類などが挙げられる。

【0161】また、好ましい遮光性物質の分散剤の内、市販されている商品の代表的なものとして、以下のものが挙げられる。

(1) 重量平均分子量が 5000～50000 の低分子量スチレン系重合体類としては「ハイマー S B」、  
「レジット S」（三洋化成工業株式会社製）  
「エラスチレン」、  
「ピコラスチック D」（シェル化学株式会社製）

(2) 重量平均分子量が 500～20000 のポリエチレンワックス、またはポリプロピレンワックス、及びこれらの誘導体類、（これらをマレイン酸、アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸、或いは不飽和酸無水物で変性したもの、または、これらの金属塩や酸化処理を行ったもの）としては「AC ポリエチレン」（アランドケミカル社製）

「ハイワックス」（三井石油化学工業株式会社製）

(3) 脂肪酸金属塩やエチレンビスアמיד類としては「アーモスリップ EBS」（ライオン・アクソ製）

「エレクトロストリッパー（TS-2B、TS-3B、TS-7B 等）」（花王石鹸株式会社製）

【0162】本発明の写真感光材料用射出成形品には、印刷適性（外観や見栄え）を良好にするために、光反射性遮光性物質を含むことが好ましい。このような光反射性遮光性物質の具体例としては、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）、アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、硫化亜鉛（ $\text{ZnS}$ ）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、硫酸バリウム（ $\text{BaSO}_4$ ）、酸化鉛（ $\text{PbO}$ ）等が挙げられる。屈折率が 2.5 以上である二酸化チタンとアルミニウムペーストは特に好ましい。これは、屈折率が大きいほど白色顔料で散乱される光の量が多く、遮蔽力が大きいからである。

【0163】二酸化チタンの平均粒子径は、0.01～1.0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.05～0.8  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.10～0.6  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは 0.15～0.40  $\mu\text{m}$  である。平均粒子径が 0.01  $\mu\text{m}$  未満の微粉末のものは高価であり、かつ凝集しやすく、ミクログリットも発生しやすくなり実用上問題がある。一方、平均粒子径が 1.0  $\mu\text{m}$  を越えると可視光を散乱させる効果が小さくなり、かつ、表面の凹凸が大きくなり、好ましくない。

【0164】黄色顔料として好ましいものは、チタンイエロー、クロムイエロー、カドミウムイエロー、オイルイエロー、クロモフタールイエロー GR、キノフタロン、ベンジジンイエロー等が挙げられる。

【0165】銀色顔料としては、アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、合成真珠粉末等が挙げられる。写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが殆どなく、安価で遮光能力が大きい点で、アルミニウム粉末とアルミニウムペーストが好ましく、熱可塑性樹脂の合計量 100 重量部に対して、特に脂肪酸、脂肪酸化合物、及び界面活性剤の 1 つ以上が 0.01～5 重量部、酸化防止剤が 0.01～2 重量部、シリカ、二酸化チタン、及び

炭酸カルシウムの 1 種以上が 0.01~40 重量部と、アルミニウム粉末、アルミニウムペーストの 1 種以上が 0.1~30 重量部とを含む光反射性の遮光性樹脂組成物を用いた光反射性の写真感光材料用射出成形品が好ましい。

【0166】本発明の写真感光材料用射出成形品に含有させることが好ましい帯電防止性を確保するための界面活性剤系の帯電防止写真感光材料の代表例を以下に示す。

〔ノニオン系〕（＝非イオン系）

(1) アルキルアミン誘導体 N, N'-ビス（2-ヒドロキシエチルココアミン）

N-hydroxyhexadecyl-di-ethanol-amine【0167】(2) 脂肪酸アמיד誘導体ヒドロキシステアリン酸アמידシュウ酸-N, N'-ジステアリルアミドブチルエステル：ヘキストポリオキシエチレンアルキルアミド【0168】(3) エーテル型ポリオキシエチレンアルキルエーテルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルエレクトロストリッパー〔TS-2B, TS-2PA, TS-3B, TS-5, TS-6B, TS-7B, TS-8B, TS-9B, HS-12N, EA〕（花王石鹸）が写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、帯電防止性に優れるので、本発明では特に好ましい。

【0169】(4) 多価アルコールエステル型グリセリン脂肪酸エステル；ステアリン酸もしくはヒドロキシステアリン酸等のモノ、ジ、又はトリグリセライドソルビタン脂肪酸エステル 1-ヒドロキシエチル-2-ドデシルグリオキサゾリン【0170】〔アニオン系〕

(1) スルホン酸類；

アルキルスルホネートアルキルベンゼンスルホネートアルキルサンフェート【0171】(2) リン酸エステル型；

アルキルホスフェート【0172】〔カチオン系〕

(1) アミド型カチオン【0173】(2) 4級アンモニウム塩；

第4級アンモニウムクロライド第4級アンモニウムサルフェート第4級アンモニウムナイトレート Stearamido propyl-dimethyl-β-hydroxyethyl ammonium nitrate【0174】〔両性イオン系〕

(1) アルキルペタイン型；

【0175】(2) イミダゾリン型アルキルイミダゾリン型【0176】(3) 金属塩型；

【0177】(4) アルキルアラニン型；

【0178】〔その他〕；プラスチックデータハンドブック（KK工業調査会 1984 年 4 月 5 日発行）の 77

6~778 ページに開示された各種界面活性剤系帯電防止剤等から写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさない種類や添加量を選択して用いることが可能である。

【0179】以上の界面活性剤系帯電防止剤の中では、写真性、及び人身に与える悪影響が小さく、スタッチマーク防止効果が大きい、非イオン系界面活性剤の帯電防止剤が特に好ましい。以上のような界面活性剤の帯電防止剤の写真感光材料用射出成形品中の含有量は 0.01~5 重量%が好ましく、0.05~4 重量%がより好ましく、0.1~3 重量%が特に好ましく、0.2~2 重量%が最も好ましい。

【0180】本発明の写真感光材料用射出成形品中に含有されることが好ましい消臭剤、芳香剤の代表例を以下に説明する。

【0181】消臭剤としては、有機カルボン酸、有機カルボン酸と亜鉛化合物との混合物、及び有機カルボン酸と亜鉛化合物とアルミニウム化合物との混合物等がある。

【0182】有機カルボン酸としては、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸及びこれら脂肪族、芳香族ポリカルボン酸と多価アルコール化合物との反応生成物で末端がカルボキシル基の酸性ポリエステル化合物等がある。

【0183】脂肪族ポリカルボン酸としては、ジウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、メチルフマル酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、イタコン酸、アセチレン酸、リンゴ酸、メチルリンゴ酸、クエン酸、イソクエン酸、メサコン酸、シトラコン酸等のジ又はトリカルボン酸又はそれらの塩等があり、特に好ましいものはクエン酸、フマル酸またはその塩である。

【0184】芳香族ポリカルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンヘキサトリカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、アゾベンゼンテトラカルボン酸等の芳香族カルボン酸又はそれらの無水化合物等があり、特に好ましいのはベンゼントリカルボン酸とトリメリット酸である。

【0185】末端がカルボキシル基の酸性ポリエステル化合物としては、フタル酸等のポリカルボン酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコールとが反応した末端カルボキシル基のポリエステル、ポリカルボン酸で変性した酸性セルロース誘導体等がある。有機カルボン酸と混合して併用される亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、リン酸亜鉛、炭酸

亜鉛類の無機亜鉛塩及びクエン酸亜鉛、フマル酸亜鉛類等の有機亜鉛等がある。

【0186】芳香剤は、ライラック花製油、ジャスミン、アビエス油、シナモン油、ラベンダー油、レモン油等の天然香気成分、ゲラニオール、オイゲノール、n-オクチルアルコール、カルピトール、シス-ジャスモン、レモンテルペン、メントン、サリチル酸メチル、メチルフェニルカルピノール、トリエチルサイトレート、安息香酸ベンジル、シトラール、d-リネモン、ゲラニオール、エチルシナメイト、オクタノール、ベンジルベンゾエート、アルキレングリコール、サリチル酸ベンジル、リナロール、バニリン、クマリン、メチルナフチルケトン、ローズフェノン等の合成芳香気成分をマイクロカプセルの微粒子化やサイクロデキストリン、マルトシルサイクロデキストリン、シクロデキストリン、ゼオライト、デンプン、タルク等に包接して用いる。

【0187】本発明の写真感光材料用射出成形品では、太陽光下に放置されたり、長期間写真感光材料の品質を良好に確保することを必須とされるので、酸化防止剤やラジカル捕獲剤や酸化防止相乗効果剤や老化防止剤と同様、シングルサイト触媒を用いて重合製造した分子量分布が1.1~5の各種ポリオレフィン樹脂やホモポリスチレン樹脂や各種ゴム含有芳香族ビニル樹脂等の各種スチレン系樹脂、各種ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂の光劣化を防止する紫外線吸収剤を用いることが好ましい。本発明の写真感光材料用射出成形品に用いることのできる紫外線吸収剤の代表例を以下に示す。

【0188】(i) サリチル酸化紫外線吸収剤主要なものは次の通り。

Phenylsalicylate-p-t-Butylphenylsalicylate-p-Octylphenylsalicylate(2) ベンゾフェノン系紫外線吸収剤主要なものは次の通り。

2,4-Dihydroxybenzophenone2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone2-Hydroxy-4-octoxybenzophenone2-Hydroxy-4-dodecyloxybenzophenone2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone2-Hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzophenone【0189】(3) ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤主要なものは次の通り。  
2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole2-(2'-Hydroxy-5'-t-butylphenyl)benzotriazole2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)benzotriazole2-(2'-Hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-

chlorobenzotriazole2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t-amylphenyl)benzotriazole2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)benzotriazole2-[2'-Hydroxy-3'-(3",4",5",6"-tetrahydrophthalimidemethyl)-5'-methylphenyl]-benzotriazole2,2-Methylene-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(2H-benzotriazole-2-yl)phenol]

(4) シアノアクリレート系紫外線吸収剤 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3'-di-phenylacrylateEthyl-2-cyano-3,3'-diphenylate【0190】この紫外線吸収剤の配合量は各種ポリオレフィン樹脂やホモポリスチレン樹脂やポリアミド樹脂や各種ゴム含有芳香族ビニル樹脂等の各種スチレン系樹脂、各種ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂 100重量部に対して0.01重量部未満では充分な紫外線吸収効果を与えず10重量部を越えるとブリードアウトが発生し、写真感光材料の写真性能に悪影響を与えるので、0.01~10重量部の範囲とする必要がある。好ましい範囲は0.05~5重量部であり、特に好ましい範囲は0.1~3重量部である。なお、これらの紫外線吸収剤はその2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0191】本発明では、酸化防止剤やラジカル捕獲剤や酸化防止相乗効果剤と同様、各種ポリオレフィン樹脂やホモポリスチレン樹脂や各種ゴム含有芳香族ビニル樹脂等の各種スチレン系樹脂、各種ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂のおかれた環境(熱、日光、雨、オゾン、亜硫酸ガス等)及び時間の経過によって外観(色、つや、ひび割れ等)、物理強度等が悪化する老化現象を防止する老化防止剤を用いることが好ましい。

【0192】この様な老化防止剤の代表例はものを以下に示す。

■ フェニル-β-ナフチルアミンなどのナフチルアミン系 ■ N-N'-ジフェニルエチレンジアミンなどのジフェニルアミン系 ■ N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどのp-フェニレンジアミン系 ■ 6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキナリンなどのヒドロキノン誘導体 ■ 2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノールなどモノフェノール系 ■ 2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)などのポリフェノール系 ■ 4,4'-チオビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)などのチオビスフェノール系 ■ 2-メルカプトベンズイミダゾールなど【0193】なお、これら

の老化防止剤は、それぞれの必要特性や写真性に対する影響や老化防止効果に応じて任意に配合される。

【0194】この老化防止剤の配合量は各種ポリオレフィン樹脂や各種ゴム含有芳香族ビニル樹脂等の各種スチレン系樹脂、各種ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.01 重量部未満では充分な老化防止効果を与えず、10 重量部を越えると、この樹脂組成物に著しいブリードアウトが発生するので、0.01~10 重量部の範囲とする必要があるが、好ましい範囲は 0.05~5 重量部であり、特に好ましい範囲は 0.1~3 重量部である。

【0195】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、各種添加剤を添加することができる。この添加剤の詳細については改訂増補「最新顔料便覧」（昭和 52 年 1 月 10 日、(株)誠文堂新光社発行）や 1994 年版「新化学インデックス」（1993 年 7 月 23 日、化学工業日報社発行）や「12394 の化学商品」（1994 年 1 月 26 日、化学工業日報社発行）や「プラスチック データハンドブック」（1984 年 4 月 5 日、(株)工業調査会発行）や「実用プラスチック用語辞典第三版」（(株)プラスチック・エージ発行）等各種文献に記載された配合例（添加剤）の中から要求される特性を満足すると共に写真感光材料に悪影響（写真性やブロッキング等の物理的な故障等）を及ぼさないように種類や添加料や他の配合剤との組み合わせによる無害化反応等を利用したり、樹脂組成を検討することによりほとんどの配合剤が本発明の写真感光材料用射出成形品にも利用可能である。代表例を以下に記載するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0196】

A. 第 1 分類（ニーズに対する性能別の分類）

1. 加工用助剤 a. 加工安定剤（酸化防止剤、熱安定剤）

（PVC 安定剤）

b. 流動制御剤（可塑剤、滑剤）

c. 保形助剤（離形剤、収縮防止剤）

2. 改質配合剤 2-1 安定剤（寿命制御剤）

a. 酸化防止剤 b. 耐光安定剤 c. 難燃剤 d. 生物安定剤（Biostabilizers）

e. 劣化修復剤 2-2 性能改質剤（物性制御剤）

a. 耐衝撃性改良剤（各種エラストマー、ゴム、LLDPE 樹脂等）

b. 充填材、補強材 c. 着色剤 d. 可塑剤 e. 発泡剤 f. 架橋剤（有機酸化物）

g. 造核剤 2-3 機能改質剤（機能付与剤）

a. 導電剤、磁性剤 b. 静電防止剤（帯電防止剤とも言う）

c. 蛍光白色剤 2-4 分解促進剤 a. 生分解 b. 光分解 c. 熱分解 等【0197】

B. 第 2 分類（配合剤の持つ属性別の分類）

1. 粉体改質剤 a. 補強材／充填材 b. 造核剤 c.

加工助剤 d. 粉／粉特殊構造体 2. 反応改質剤 a.

架橋剤 b. マクロモノマー c. 安定剤（熱、光、放射線、生物）

d. 分解促進剤（生物、光、熱）

3. 界面改質剤 a. カップリング剤 b. 相溶化剤 c.

可塑剤及び溶剤、可塑剤又は溶剤 4. 高分子改質剤 a.

加工性改良剤、性能改質剤 b. ポリマーアロイ、ブレンド（性能改質）等【0198】

以上のような本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形する時に、焼け、銀条、発泡、ウェルドライン、ヒケマーク、ショートショット等の思わぬ成形故障のトラブルの原因となるので、ISO 2053-76 測定法（105 度±2℃、1 時間乾燥）による熱可塑性樹脂組成物中の水分量を、好ましくは 0.5 重量%以下、より好ましくは 0.4 重量%以下、特に好ましくは 0.3 重量%以下にして使用する

（加熱したり、真空にしたり、加熱真空にしたりして乾燥する）。

【0199】カーボンブラックのように吸水しやすい物質を含む熱可塑性樹脂組成物からなるペレットの場合は、例えば 50~150℃、好ましくは 55~130℃、特に好ましくは 60~110℃、最も好ましくは 65~100℃で 0.5~24 時間、好ましくは 1~20 時間、特に好ましくは 2~15 時間、最も好ましくは 3~10 時間ペレットを乾燥する。特にホッパードライヤー等を用いると連続作業が可能なので、作業性、経済性の点からも好ましい。特にベント式押出し機やベント式射出成形機や真空加熱式ホッパードライヤーを用いることが好ましい。

【0200】次に、上述したような熱可塑性樹脂と各種添加剤を用いて射出成形品を製造する際の、原料となる樹脂組成物の製造について説明する。本発明の写真感光材料用射出成形品を製造する際には、ペレット形状の熱可塑性樹脂組成物が原料として射出成形機に供給される。このようなペレット形状の熱可塑性樹脂組成物（以下、樹脂ペレットと称する）は、図 2 に示すペレット製造装置によって製造される。ペレット製造装置 51 は、押出

成形機 52、冷却槽 53、水切り用のエアナイフ 54、ペレタイザー 55、及び乾燥機 56 等から構成される。

【0201】樹脂組成物をストランド状に形成する押出成形機 52 は、図 1 に示すように、樹脂組成物を供給する供給槽 58、樹脂組成物を押し出すためのスクリュウ 59 と、このスクリュウ 59 を回動自在に収納するシリンダー 61、モータ 62 とこのモータ 62 の回転を減速してスクリュウ 59 に伝える減速機 63、シリンダー 61 を加熱して樹脂組成物を溶融するヒータ 64、シリンダー 61 の先端 61a に取り付けられ、樹脂組成物をストランド状に繰り出すダイ 65、及びこれらを支える基台 60 等からなる。

【0202】供給槽 58 に供給される樹脂組成物は、例えば、滑剤を 0.01～5 重量%、平均粒子径が 1.5～5  $\mu\text{m}$  の合成ゴムを 0.1～10 重量%、酸化防止剤を 0.001～1.0 重量%、遮光性物質を 0.1～1.0 重量%それぞれ含有するスチレン系樹脂組成物のペレットである。ヒータ 64 は、シリンダー 61 を、例えば 160～250℃ の温度範囲に加熱し、供給槽 58 からシリンダー 61 の後端側に入った樹脂組成物を溶融する。なお、シリンダー 61 と供給槽 58 との接続部分には断熱材（図示せず）が設けられており、シリンダー 61 の熱が供給槽 58 に伝わって樹脂組成物のペレットが供給槽 58 内で融解することを防止している。

【0203】シリンダー 61 に入って融解された樹脂組成物は、減速機 63 を介してモータ 62 により回転するスクリュウ 59 により先端 61a 側に送られるとともに、各成分が均一に分布するように、160～250℃ の温度範囲で混練される。なお、本発明におけるスクリュウ 59 は、有効長  $L$  と、直径  $D$  との比率を表す  $L/D$  比が、例えば 15～70 の範囲のスクリュウが選択される。

【0204】スクリュウ 59 により混練されながらシリンダー 61 の先端 61a に達した融解した樹脂組成物は、この先端 61a に取り付けられたダイ 65 に入り、ストランド状になって連続して開口端 65a より押し出される。この時、融解した樹脂組成物には弾性があるために、樹脂組成物がダイ 65 の開口端 65a から出たところで膨れる現象 (die swell) が発生するため、ダイ 65 の内径は成形する樹脂ストランドの径に応じて選択するが、本発明においては、図 1 に示す押出成形機のダイ 65 の直径  $R$  と、ストランド形状に成形された樹脂組成物の直径  $r$  との比である引落し率  $r/R$  は、0.7～1.4、好ましくは 0.8～1.35、より好ましくは 0.9～1.30、特に好ましくは 0.95～1.20、最も好

ましくは 0.95～1.15 の範囲で選択される。0.7 未満では溶融し易い小さい樹脂ペレットを生産効率良く製造できるが、縦方向に分子や添加物（特に遮光性物質や結晶化度が 60% 以上のポリオレフィン樹脂やシンジオタクチックポリスチレン樹脂で発生）が配向し、物理強度低下や寸法精度低下で実用化困難である。1.4 を越えると製造が困難である。

【0205】押出成形機 52 でストランド状に成形された樹脂組成物（以下、樹脂ストランドと称する）は、冷却水が溜められた冷却槽 53 を通って完全に冷却、凝固される。なお、冷却槽 53 の両端には、樹脂ストランドを給送する給送ローラ 53a、53b が設けられている。

【0206】冷却槽 53 を通過して冷やされた樹脂ストランドは、エアナイフ 54 により表面に付着している水分が除去された後、ペレタイザー 55 に送られる。ペレタイザー 55 は、長尺の樹脂ストランドを短いペレット状に切断するものであり、引込みローラ対 66 と回転刃 67 とが設けられている。そして、エアナイフ 54 で水分が除去された樹脂ストランドを引込みローラ対 66 で引込み、ドラムの外周に一定間隔で鎌状の刃が設けられた回転刃 67 の回転により、先端から順に一定長さで樹脂ストランドが切断される。

【0207】この時の回転刃 67 の回転速度は、樹脂ストランドを切断して形成される樹脂ペレットの長さが、0.2～6 mm、好ましくは 0.4～5 mm、より好ましくは 0.6～4.5 mm、特に好ましくは 0.8～4 mm、最も好ましくは 1～4 mm（0.2 mm 未満では樹脂ペレットの熱溶融性は優れるが搬送性が悪化し、熱劣化が大きくなり、実用化困難であり、6 mm を越えると熱溶融性が悪化し、ブツの発生やウエルドラインの発生が多くなり実用化困難である。）になるように調節されており、従って、本発明においては、1 個の樹脂ペレット長さ  $P$  は 0.2～6 mm の範囲で形成される（図 1 参照）。

【0208】ペレタイザー 55 で切断され形成された樹脂ペレットは、搬送コンベア 68 上に集められ、ペレタイザー 55 から排出される。そして、ペレタイザー 55 から排出された樹脂ペレットは、乾燥機 56 で残留水分が好ましくは 0.5 重量%以下、より好ましくは 0.4 重量%以下、特に好ましくは 0.3 重量%以下、最も好ましくは 0.2 重量%以下になるように乾燥される。

【0209】以上のようにして形成された樹脂ペレットは、後ほど述べる各種写真感光材料用射出成形品の成形材料として用いられるが、この樹脂ペレットを用いて射

出成形される写真感光材料用射出成形品の射出成形時の成形温度は、樹脂の流動性確保、熱劣化防止、生産性等方面からスチレン系樹脂組成物やポリオレフィン樹脂組成物の場合は、何れも170～250℃、好ましくは175～245℃、より好ましくは180～240℃、特に好ましくは185～235℃、最も好ましくは190～230℃の範囲で行われる。

【0210】以上のようにして形成された樹脂ペレットを用いて射出成形される、本発明の写真感光材料用射出成形品としては、樹脂製写真フィルムカートリッジ、

(代表例はAPS用)写真ディスクフィルム用カートリッジ、インスタントフィルムユニット、レンズ付きフィルムユニット、写真フィルムパトローネ用容器本体、写真フィルムパトローネ用容器キャップ、写真フィルム用容器、写真フィルム用スプール、遮光容器、写真フィルム用カートリッジ、シート状又はロール状写真感光材料の明室装填用遮光マガジン、巻芯、写真フィルムカートリッジ、インスタントフィルムパック、シートフィルム用マガジン、シートフィルムパック、シートフィルムパック用ホルダー、写真フィルム撮影用カメラ、写真感光材料現像処理機、シートフィルムユニット等、完全遮光性や良好な写真性を確保することを必須とする各種の写真感光材料用射出成形品に本発明を適用できる。

【0211】本発明の写真感光材料用射出成形品の代表例を文献名とともに以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 写真ディスクフィルム用カートリッジ：実開昭60-21743号公報等 (2) レンズ付きフィルムユニット：特開昭63-226643号公報、特開平8-114891号公報、特開平8-227122号公報等

【0212】(3) 写真フィルム用スプール：特開平1-251030号公報、特開昭57-196218号公報、特開昭59-15049号公報、実開昭63-73742号公報、米国特許第1930144号明細書、実開昭63-73742号公報、実開昭54-120931号公報、実開昭58-178139～178145号公報、実公昭55-31541号公報、特開昭58-203436号公報、特開昭58-82237号公報、特開昭58-82236号公報、実公昭44-16777号公報、実開昭63-73742号公報、特開昭62-240957号公報、特開昭62-284355号公報、特開平4-335638号公報、特開平8-110614号公報、特開平8-118406号公報、特開平8-201986号公報、英国特許第2,199,805号

公開明細書等【0213】(4) 写真フィルム(APS等)用カートリッジ：特開昭54-111822号公報、特公昭45-6991号公報、特公昭55-21089号公報、特開昭50-33831号公報、特開昭56-87039号公報、実開昭55-97738号公報、特開平1-312538号公報、特開昭57-190948号公報、特開平4-273240号公報、特開平4-320258号公報、特開平4-335344号公報、特開平4-335639号公報、特開平4-343353号公報、特開平4-349454号公報、特開平8-122976号公報、特開平8-179469号公報、特開平8-179470号公報、特開平8-179471号公報、特開平8-179472号公報、米国特許第4,846,418号明細書、米国特許第4,848,693号明細書、米国特許第4,887,776号明細書等【0214】(5) 写真フィルムカートリッジ用容器：特開昭61-250639号公報、特開昭61-73947号公報、実開昭60-153451号公報、USP 4,801,011号明細書、特開昭63-121047号公報、特開昭62-291639号公報、実開平1-113235号公報、実開平1-152337号公報、実公平2-33236号公報、実公平3-48581号公報、特公平2-38939号公報、米国特許第4,639,386号明細書、米国特許第4,801,011号明細書、米国特許第4,979,351号明細書、欧州特許第237,062号公開明細書、欧州特許第280,065号公開明細書、欧州特許第298,375号公開明細書等【0215】(6) 巻芯、带状感光材料用コア、リール：実開昭60-107848号公報、米国特許第4,809,923号明細書、英国特許第2,033,873号公告明細書等 (7) シートフィルムパック、シートフィルムパックホルダ及びシートフィルムユニット：特開平5-341379号公報、特開平8-110568号公報、特開平8-110569号公報、特開平8-201982号公報、特開平8-201983号公報、特開平8-201984号公報、特開平8-262557号公報、特開平8-262558号公報、特開平8-110570号公報等【0216】(8) 写真フィルムカートリッジ：実公昭56-16610号公報、実開平2-24846号公報、実開平2-29041号公報、実公昭60-120448号公報、特開平1-312537号公報等 (9) 写真フィルムケース：米国特許第4,779,756号明細書、実開昭54-100617号公報、実開昭64-32343号公報、実

開平 1-94258 号公報、実開平 2-56139 号公報、欧州特許第 242, 905 号公開明細書、特公平 2-54934 号公報等【0217】(10) インスタントフィルムパック：実開昭 61-41248 号公報、特開昭 50-33831 号公報、特開昭 57-19048 号公報、特開昭 62-240961 号公報、特開平 1-312538 号公報、特公昭 57-190948 号公報、特開平 1-312538 号公報、特開平 7-159931 号公報、特開平 7-159932 号公報、特開平 7-159933 号公報、実開昭 55-97738 号公報、米国特許第 4, 834, 306 号明細書、米国特許第 4, 846, 418 号明細書、米国特許第 4, 887, 776 号明細書等【0218】(11) 樹脂製写真フィルムカートリッジ (APS 等)：特開昭 50-33831 号公報、特開昭 57-190948 号公報、特開平 1-312538 号公報、特公昭 45-6991 号公報、特公昭 55-21089 号公報、実開昭 55-97738 号公報、米国特許第 4, 834, 306 号明細書、米国特許第 4, 846, 418 号明細書、米国特許第 4, 887, 776 号明細書等【0219】また、本発明の写真感光材料用射出成形品が適用可能な写真感光材料を以下に示す。

【0220】(1) ハロゲン化銀写真感光材料 (印刷用フィルム、カラー又は白黒印画紙、カラー又は白黒ネガフィルム、印画紙マスター紙、拡散転写 (DTR) 感光材料、電算写植フィルム及び電算写植ペーパー、マイクロフィルム、カラー又は白黒ポジフィルム、映画用フィルム、自己現像型写真感光材料、直接ポジ型フィルム及びペーパー等)

【0221】(2) 熱現像感光材料 (熱現像カラー感光材料、熱現像白黒感光材料 (例えば特公昭 43-4921 号公報、同 43-4924 号公報、「写真光学の基礎」銀塩写真編 (1879 年コロナ社刊行) の 553~555 頁及びリサーチ・ディスクロージャー誌 1978 年 6 月号 9~15 頁 (RD-17029) 等に記載されているもの。更に、特開昭 59-12431 号公報、同 60-2950 号公報、同 61-52343 号公報や米国特許第 4, 584, 267 号明細書に記載されている転写方式の熱現像カラー感光材料等)

【0222】(3) 感光・感熱性記録材料 (特開平 3-72358 号公報等に記載されているフォトサーモグラフィ (感光・感熱画像形成方法) を用いた記録材料等)

(4) ジアゾニウム写真感光材料 (4-モルフォリノベンゼンジアゾニウムマイクロフィルム、マイクロフィルム、複写用フィルム、印刷用版材等)

(5) アジド、ジアジド系写真感光材料 (パラアジドベンゾエード、4, 4'-ジアジドスチルベン等を含む感光材料、例えば複写用フィルム、印刷用版材等)

【0223】(6) キノンジアジド系写真感光材料 (オルソーキノンジアジド、オルソーナフトキノンアジド系化合物、例えばベンゾキノン (1, 2)-ジアジド-

(2)-4-スルホン酸フェニエーテル等を含む感光材料、例えば印刷用版材、複写用フィルム、密着用フィルム等)

(7) フォトポリマー (ビニル系モノマー等を含む感光材料、印刷用版材、密着用フィルム等)

(8) ポリビニル桂皮酸エステル系感光材料 (例えば印刷用フィルム、ICレジスト等)

【0224】

【実施例】以上、説明したような熱可塑性樹脂組成物を射出成形して形成した試験片について、アイゾット衝撃強度等、幾つかの項目について行ったテスト結果を表 1 に示す。なお、各項目の説明は表のあとに述べる。

【0225】

【表 1】

	番号	樹脂組成	ダイ内径 (mm)	ペレット長さ (mm)	引出し率	アイゾット 衝撃強度 (kg·cm/cm)	ウエルド	外観	寸法 精度	生産 性
本 発 明 例	1	A	3.5	2.6	0.74	2.5	○	●	○	○
	2	A	3.5	3.0	0.86	3.1	○	●	○	○
	3	A	3.5	3.5	1.0	3.6	○	○	○	○
	4	A	3.5	4.0	1.14	3.9	○	○	○	○
	5	A	3.5	4.6	1.31	4.5	○	○	○	●
従 来 例	1	A	3.5	2.0	0.57	1.7	△	△	△	○
	2	A	3.5	2.2	0.63	1.9	△	△	●	○
	3	B	3.5	2.0	0.57	1.5	×	×	△	○
	4	B	3.5	2.2	0.63	1.6	×	△	△	●

【0226】樹脂組成：〔A〕メルトフローレート (ASTM-D1238G による) が 9.58/10 分、密度 (ASTM-D1505 による) が 1.05g/cm<sup>3</sup>、曲げ弾性率 (ASTM-D790 による) が 29500kg/cm<sup>2</sup>、ロックウエル表面硬度 (ASTM-D785 による) が 84L、ピカット軟化点 (ASTM-D1525 による) が 970℃、吸水率 (ASTM-D570 による) が

0.12%, 線膨張係数 (ASTM-D 696 による) が  $7 \times 10^{-5} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ , 体積抵抗率 (ASTM-D 257 による) が  $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  のブタジエンゴムを 2.5 重量% と、スチレンモノマーを 800ppm 含有するブロックタイプのゴム含有ポリスチレン樹脂を 100 重量部に対し、ファーンエスカーボンブラック粉体を 0.7 重量部と、20℃における粘度が 20000 センチストークスのジメチルポリシロキサン構造のシリコンを 1 重量部と、ステアリン酸亜鉛 0.2 重量部と、数平均分子量が 1000 の低分子量プロピレンを 2 重量部と、ヒンダートフェノール系酸化防止剤を 0.05 重量部とからなる樹脂混合物である。

【0227】樹脂組成: [B] ゴム含有ポリスチレン樹脂 100 重量部と、ファーンエスカーボンブラック粉体を 0.7 重量部とからなる樹脂混合物である。

試験片作成条件: 一軸押出成形機 (スクリュウ径 25mm, L/D 比 3.2) を用い、樹脂温度 210℃、スクリュウ回転数 80rpm の条件で、上記 A 及び B の各々の組成の樹脂混合物を、20℃の冷却水中にストランド状に押出す。そして、ペレタイザーを用いて、このストランド状の樹脂を 3.5mm の長さに切断して、A 及び B の各々の組成の樹脂混合物の着色ペレットを得る。そして、この各々の着色ペレットを用いて、190℃の樹脂温度で射出成形法により 125mm × 63mm × 4mm のサイズの試験片を作成した。

【0228】

評価記号: ◎ 非常に優れている

○ 優れている

● 実用限度

△ 改良が必要

× 実用化困難または実用化不可

【0229】このような熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形した、本発明の写真感光材料用射出成形品の第 1 の実施例として、写真フィルムカートリッジを取り上げる。図 4 は、写真フィルムカートリッジを示す外観斜視図であり、図 5 は、その分解斜視図である。写真フィルムカートリッジ 10 は、本出願人等から提案された

「Advanced Photo System」に対応したものであり、樹脂製のカートリッジ本体 13 と、このカートリッジ本体 13 に回動自在に軸着されるスプール 15 と、1 撮影コマに 2 個の割合でパーフォレーション 14 b が設けられ、スプール 15 に一端が係止されて巻き付けられる写真フィルム 14 とから構成される。

【0230】カートリッジ本体 13 は、略半円筒形状をした上ケース 11 と下ケース 12 とから構成され、これらは熱可塑性樹脂により射出成形されている。上ケース 11 及び下ケース 12 には、それぞれ突出したポート部 11 b, 12 b が形成されており、上ケース 11 と下ケース 12 とを組み合わせたときに、ポート部 11 b, 12 b の合わせ目に写真フィルム 14 を出入りさせるためのフィルム通路 17 が形成されている。この上・下ケース 11, 12 は、両者が組み合わされた後に、係合部に超音波溶着が施されて一体になる。リサイクル適性を持たせる場合には、完全遮光性を確保しながら、使用後は上、下ケース 11, 12 を使用前と同じ状態にすることが可能な係合のみによる組み合わせ構造とすることが好ましい。

【0231】フィルム通路 17 には、ここからの入光を防止するための蓋部材 18 が軸着され、また、フィルム通路 17 の奥には、写真フィルム 14 の先端を分離するための分離爪 19 とが設けられている。蓋部材 18 は、両端部にそれぞれキー溝 18 a, 18 b が形成されており、カメラに装填された際にキー溝 18 a, 18 b に係合するカメラ側の開閉用駆動軸の回転によってフィルム通路 17 を塞ぐ閉じ位置と、写真フィルム 14 の出入りを許容する開き位置との間で回転される。

【0232】スプール 15 は、スプール軸 21 の両端部に一對のリップ付きのフランジ 22, 23 を取り付け、これらフランジ 22, 23 の外側にデータディスク 24 と使用表示部材 25 とを取り付けて構成され、スプール軸 21 の両端部をカートリッジ本体 13 の側面に露呈するように収納される。データディスク 24 には、このデータディスク 24 と相似形状をしたバーコードラベル 26 が貼り付けられ、使用表示部材 25 にはギヤ 27 が一体に形成されている。データディスク 24 および使用表示部材 25 は、スプール軸 21 と一体に回転するように取り付けられる。

【0233】スプール軸 21 には写真フィルム 14 の後端 14 a を係止するためのスリット 28 が形成されており、両端部にカギ穴状のキー溝 29 a, 29 b が設けられている。キー溝 29 a, 29 b には、写真フィルムカートリッジ 10 がカメラに装填された際にカメラ側の駆動軸が係合し、この駆動軸の回転によってスプール軸 21 が回転される。

【0234】一對のフランジ 22, 23 は断面が薄肉カップ状となっており、スプール軸 21 に取り付けられた際に各々の開口縁部 22 a, 23 a が互いに向き合っ



これらの間に巻回される写真フィルム14の両側縁を包み込む(図6(A)参照)。開口縁部22a, 23aは、スプール軸21の回転を最外周に巻回された写真フィルム14にまで伝達させるとともに、写真フィルム14の巻き緩みを防止している。

【0235】フランジ23には、所定ピッチで4個の穴31が形成されている。これらの穴31には、スプール軸21がフィルム送り出し方向(図中時計方向)に回転した際に使用表示部材25のラチェット爪32が係合する。これにより、スプール軸21の回転がフランジ23に伝達され、フランジ23がスプール軸21と一体に回転する。また、スプール軸21がフィルム巻き取り方向(図中反時計方向)に回転した際には使用表示部材25のラチェット爪32が穴31を乗り越え、スプール軸21の回転はフランジ23に伝達されない。

【0236】データディスク24に貼り付けられるバーコードラベル26には、バーコード26aが印刷されている。バーコード26aは、様々な情報、例えば収納する写真フィルム14の種類や感度等を表している。この情報は、スプール軸21がフィルム送り出し方向に回転された際に、上ケース11の一側面に形成された開口35を介してカメラ側に設けた読取りセンサによって読み取られ、露出値の算出や、収納された写真フィルムの露光枚数のカウント等に用いられる。

【0237】カートリッジ本体13の内部には、使用表示部材25のギヤ27と噛み合うようにスプールロック38が収納されている。このスプールロック38は、蓋部材18が閉じ位置にあるときにギヤ27に係合してスプール軸21の回転ロックを行い、不用意な写真フィルム14の送り出しを防止し、また、蓋部材18が開き位置にあるときにはギヤ27との係合を解除する。

【0238】カートリッジ本体13から写真フィルム14を送り出す際には、スプール15をフィルム送り出し方向に回転させる。スプール15がフィルム送り出し方向に回転されると、写真フィルム14の先端は、分離爪19に接触して内側に巻回された部分から分離される。引続きスプール15が回転されると、分離された写真フィルム14の先端がフランジ22, 23の開口縁部22a, 23aの間に入り込み、厚みが薄くて柔軟性を有するフランジ22, 23が写真フィルム14の両側縁によって外側に押し広げられる(図6(B)参照)。

【0239】これにより、写真フィルム14の先端は、フランジ22, 23の開口縁部22a, 23aによる包み込みから開放され、フィルム通路17を通してカート

リッジ本体13の外部に送り出される。この際、写真フィルム14の両側縁とフランジ22, 23とが常に摺接しているが、フランジ22, 23の柔軟性が高いので、写真フィルム14の送り出し力によってフランジ22, 23が外側に撓み、両者間の摩擦抵抗が抑えられ、写真フィルム14の送り出しが低トルクで行われる。

【0240】また、スプール15がフィルム巻き取り方向に回転するときには、フランジ22, 23は、ともにスプール軸21と一体に回転することはない。したがって、写真フィルム14を巻き取る際には、フランジ22, 23の開口縁部22a, 23aが写真フィルム14との間で滑りを生じさせて写真フィルム14の巻き緩みを防止する。

【0241】カートリッジ本体13を構成している上ケース11、及び下ケース12は、それぞれ遮光性を有する樹脂による射出成形により製造される。この上ケース11、及び下ケース12を構成する樹脂材料は、滑剤を0.01~5重量%、平均粒子径が1.5~5 $\mu$ mの合成ゴムを0.1~10重量%、酸化防止剤を0.001~1.0重量%、遮光性物質を0.1~10重量%それぞれ含有するポリスチレン系樹脂組成物を160~250℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のスクリーンの有効長と外径との比であるL/D比を15~70の範囲にするとともに、押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が0.7~1.4の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のポリスチレン系樹脂組成物を0.2~6mmの長さにカットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを水分含有量が0.5%以下になるまで乾燥して、170~230℃の温度範囲で射出成形することにより形成される。

【0242】このような上ケース11、及び下ケース12を構成する樹脂材料に含有される遮光性物質は、遮光性確保のために添加されるものであり、例えば、カーボンブラックが選択される。カーボンブラックの製造法による分類としては、ファーネス法カーボンブラック、チャンネル法カーボンブラック、サーマル法カーボンブラック等があるが、写真的悪作用(カブリの発生、感度低下または感度の増加等の異常、発色異常等)が少ない、あるいは遮光性の点で、平均粒子径が10~80nm、PH5~9のファーネスカーボンブラックが好ましく、特に15~50nm、PH6~8のファーネスカーボンブラックが好ましい。

【0243】市販品としては、例えば、三菱化学株式会社製のカーボンブラック

#20(B), #30(B), #33(B), #40, #40(B), #41(B), #44(B), #45(B), #50, #55, #100, #600, #2200(B), #2400(B), MA8, MA11, MA100 等があげられる。海外の製品としては、例えばキャボット社の Black Pearls 2, 46, 70, 71, 74, 80, 81, 607 等、Regal 300, 330, 400, 660, 991, SRF-S 等、Sterling 10, S0, V, S, FT-FF, MT-FF 等があげられる。さらに、アシュランド・ケミカル社の Uniteel R, BB, 15, 102, 3001, 3004, 3006, 3007, 3008, 3009, 3011, 3012, XC-3016, XC-3017, 3020 等があげられるが、これらに限定されるものではない。特に、電気化学株式会社製のアセチレンカーボンブラックは高価ではあるが、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす硫黄成分やシアン化合物の含有量が非常に少なく、帯電防止性、分散性も優れているので、品質的には最も好ましい。

【0244】ファーンエスカーボンブラックの粒子径が 10 nm 未満であると樹脂との混練性が悪く遮光性、物理強度が悪化する。逆に 100 nm を越えると分散は良くとも遮光能力が劣り、遮光性確保のためにカーボン濃度を上げると物理強度の低下、成形性の悪化を起こし実用に耐えなかった。また、pH が 5～9 の範囲を越えるカーボンブラックの多くは、写真的に悪作用を起こしやすく使用不可であった。

【0245】写真フィルム 14 の写真性に悪作用を与えないようにするためには、上記カーボンブラック中の遊離硫黄分を 0.1 % 以下、好ましくは 0.05 % 以下、特に好ましくは 0.01 % 以下、最も好ましくは 0.005 % 以下とするのがよい。また、シアン化合物含有量は 0.01 % 以下、好ましくは 0.005 % 以下、特に好ましくは 0.001 % 以下、最も好ましくは 0.0005 % 以下とするのがよい。更に、アルデヒド化合物含有量は 0.2 % 以下、好ましくは 0.1 % 以下、特に好ましくは 0.05 % 以下、最も好ましくは 0.01 % 以下とするのがよい。これらの物質は、少量でも写真性に悪影響をおよぼすので、可能な限り含有量が少ないカーボンブラックを選択する必要がある。

【0246】カーボンブラックの添加量は、他の遮光性物質より物理強度劣化が少なく、隠蔽力が優れているので範囲が広く、遮光性確保、射出成形性、カートリッジ本体の物理強度確保の点から、0.05～15 重量%、好ましくは 0.1～10 重量%、より好ましくは 0.2～8 重量%、特に好ましくは 0.3～5 重量%、最も好ましくは 0.35～3 重量% である。カーボンブラック

の添加量が 0.05 重量% 未満であると遮光性が不十分であり、15 重量% を越えると樹脂製写真フィルムカートリッジ本体や写真フィルム用スプールやカメラ等の射出成形品の物理強度が低下し、かつ吸水率が高まるために射出成形時ウエルドラインマーク、焼けマーク、ヒケマーク、銀条等の射出成形故障が発生し、外観不良、物理強度、表面強度の劣化を引き起こす。遮光性物質として、カーボンブラックと共にカーボンブラックよりもモース硬度が大きい鉄黒 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、二酸化チタンや炭酸カルシウム等の無機顔料を併用するとカーボンブラックの凝集物が微粉碎されて分散性が向上し、遮光性(隠蔽力)が 20 % 以上大幅に向上する。特にモース硬度が 3 以上で且つ屈折率が 1.6 以上の無機顔料が遮光性向上の点から好ましい(カーボンブラックのモース硬度は 2.0、屈折率は 1.60、酸化チタンのモース硬度は 6.0、屈折率は 2.76 である)。この高モース硬度の添加量はカーボンブラック 100 重量部に対して 1～500 重量部、好ましくは 5～400 重量部、特に好ましくは 7～100 重量部、最も好ましくは 10～50 重量部である。

【0247】一方、カートリッジ本体 13 や蓋部材 18、スプール軸 21 及びフランジ 22, 23 に滑性を与える方法としては、それらを成形する樹脂に滑剤を添加して成形する方法と、成形品に滑剤を塗布する方法とがある。滑剤としては、シリコンオイル類、オレイン酸アミドやエルカ酸アミド、ビス脂肪酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸の金属塩、高級アルコールエステル、多価アルコールエステルの脂肪酸エステル等があるが、特に限定されるものではない。

【0248】このようなカートリッジ本体 13 や蓋部材 18 に添加されるシリコンオイルとしては、特開昭 62-286043 号公報、あるいは特開昭 62-284355 号公報に記載されているジメチルポリシロキサンとカルボキシル変性シリコンオイルが好ましい。

【0249】シリコンオイルの添加量は、0.05 重量%～5.0 重量%、好ましくは 0.1 重量%～3.0 重量%、特に好ましくは 0.2 重量%～2.5 重量% の間である。0.05 重量% 以下では、目的の滑性効果が得られないし、添加量が 5.0 重量% を越えると射出成形機のスクリュウ内で樹脂がスリップを起こし、成形サイクルが長くなるばかりでなく、成形品表面にブリードアウトするシリコン量が多くなり、ブリードアウトしたシリコンオイルがカートリッジ本体 13 内で写真フィルム 14 に転写し、写真フィルム現像時に現像処理液

の写真フィルム 1 4 への拡散を妨げる等の写真的悪作用が発生する。また、超音波シールにおいて上ケース 1 1 と下ケース 1 2 との接着低下が起こる。

【0 2 5 0】シリコンオイルは、2 5℃における粘度が 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 センチストークス（以下 CS と表示）、好ましくは 2 0 0 0 ~ 8 0 0 0 CS、特に好ましくは 3 0 0 0 ~ 6 0 0 0 CS、最も好ましくは 5 0 0 0 ~ 3 0 0 0 CS である。2 5℃における粘度が 1 0 0 0 CS 未満では、ブリードアウトが激しく、写真性能に悪影響を及ぼす。1 0 0 0 0 CS を越えると、取扱い性が悪く、しかも樹脂との混練性が悪く使用に耐えない。また、シリコンオイルには、上記以外にもフッ素変性シリコンオイル等、各種変性シリコンオイルが市販されているが、その多くは写真フィルムの写真性に悪影響を与えるので、厳選して使用することが重要である。

【0 2 5 1】次に、写真感光材料用射出成形品の第 2 の実施例として、シート状写真フィルムを複数枚収納したフィルムパックを取り上げる。図 7 は、明室装填用のシート状写真フィルムを複数枚遮光時に収納したフィルムパック及びそれに用いるフィルムパックホルダの分解斜視図である。フィルムパック 7 0 は、シース 7 1 a にシートフィルム 7 1 b を収納したシートフィルムユニット 7 1 を樹脂製のバック本体 7 2 に複数枚重ねて収納したもので、カメラに取り付けられるフィルムパックホルダ 7 5 に装填して用いられる。

【0 2 5 2】バック本体 7 2 には、最上層に積層されたシートフィルム 7 1 b に露光を与えるための開口 7 2 a が形成されており、内部に開口 7 2 a を開閉する引蓋 7 6 が設けられている。またバック本体 7 2 内には、シートフィルムユニット 7 1 を背面側から開口 7 2 a に向けて押圧するバネ部材（図示せず）が設けられている。

【0 2 5 3】フィルムパック 7 0 をフィルムパックホルダ 7 5 に装填し、フィルムパックホルダ 7 5 の蓋 7 7 を閉じると、バック本体 7 2 の開口 7 2 a が蓋 7 7 に形成された露光開口 7 7 a から露呈する。フィルムパック 7 0 の引蓋 7 6 を所定位置まで引くと、最上層のシートフィルムユニット 7 1 が開口 7 2 a から押し出され、蓋 7 7 の露光開口 7 7 a を塞ぐ露光位置に移動する。

【0 2 5 4】そして引蓋 7 6 を元の位置に戻すと、引蓋 7 6 は最上層のシートフィルムユニット 7 1 と次のシートフィルムユニットとの間に挿入される。この後、撮影操作を行ってから引蓋 7 6 を引くと、フィルムパックホルダ 7 5 の内側に設けられた中枠 7 8 がバック本体 7 2

を保持した状態で引き出される。このとき、露光済みのシートフィルムユニット 7 1 は露光位置に停止したままであるから、バック本体 7 2 が引き出されると、この露光済みシートフィルムユニット 7 1 が蓋 7 7 の内壁に設けられた 4 個の板バネ 7 9 によってフィルムパックホルダ 7 5 の背面内壁に向かって押しつけられる。

【0 2 5 5】続いて引蓋 7 6 を元の位置に押し戻すと、中枠 7 8 とともにバック本体 7 2 がフィルムパックホルダ 7 5 内の元の位置に戻る。このとき露光済みのシートフィルムユニット 7 1 が、バック本体 7 4 の移動方向に対して下側の側壁に形成された開口 7 2 b からバック本体 7 2 内に入り込み、積層されたシートフィルムユニット 7 1 の最下層に収納される。以上の操作を繰り返すことにより、バック本体 7 2 に収納されている全てのシートフィルムユニット 7 1 を連続的に撮影することができる。

【0 2 5 6】以上のような構成のフィルムパック 7 0 のバック本体 7 2、及び引蓋 7 6 は、それぞれ遮光性を有する熱可塑性樹脂組成物の射出成形により製造される。このバック本体 7 2、及び引蓋 7 6 は、例えば、滑剤を 0. 0 1 ~ 5 重量%、平均粒子径が 1. 5 ~ 5  $\mu$ m の合成ゴムを 0. 1 ~ 1 0 重量%、酸化防止剤を 0. 0 0 1 ~ 1. 0 重量%、遮光性物質を 0. 1 ~ 1 0 重量%それぞれ含有するポリスチレン系樹脂組成物を 1 6 0 ~ 2 5 0℃の温度範囲で熔融混練してストランド形状に成形する押出成形機のスクリーンの有効長と外径との比である L/D 比を 1 5 ~ 7 0 の範囲にするとともに、押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が 0. 7 ~ 1. 4 の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状のポリスチレン系樹脂組成物を 0. 2 ~ 6 mm の長さにかットすることにより成形された円筒状の樹脂ペレットを水分含有量が 0. 5 % 以下になるまで乾燥して、1 7 0 ~ 2 3 0℃の温度範囲で射出成形することにより形成される。

【0 2 5 7】このように、上述した何れの実施例においても、本発明によれば、商品価値の高い優れた外観と、耐熱性に優れ、寸法変化が少なく、遮光性を完全に確保でき、写真フィルムに悪影響を与えることがない写真感光材料用射出成形品を製造することができる。

【0 2 5 8】なお、上記実施例で述べたような樹脂組成物以外にも、写真感光材料用射出成形品の成形に好適な樹脂の代表例としては、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体

樹脂、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体樹脂、ポリプロピレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、あるいは、それらの変性樹脂等が好適である。とくに、シングルサイト触媒（代表例はメタロセン触媒）を用いて重合製造した分子量分布が1.1～5.0の高密度ホモポリエチレン樹脂、高密度エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体樹脂、ホモポリプロピレン樹脂、プロピレン- $\alpha$ オレフィン共重合体樹脂、結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂が好ましく、最も好ましくは結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂である。

【0259】結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂は、他の結合様式を持つ重合体樹脂に比較して、極めて結晶性が高く、比重や機械的強度が大きい。本発明においては、特に好ましい射出成形材料として、メルトフローレート（ASTM D1238-88のG条件；温度200℃、ピストン荷重5kgで測定）が1～50g/10分、分子量分布が1.1～10の結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂を重量%以上含有する熱可塑性樹脂組成物を用いることで射出成形性、寸法精度を優れたものとし、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性、及び耐傷性の向上を図るものである。

【0260】また、シンジオタクチックポリスチレン樹脂の中でも、シングルサイト触媒を用いてスチレンモノマーを重合製造してなり、GPC法により測定した融点 が220～310℃のものを厳選して用いることで、射出成形品の物理強度を低下させずに耐熱性を向上させることが可能になる。これにより、射出成形品の熱や衝撃による変形が防止され、光カブリ、擦り傷、押し傷、摩耗クズの付着等、写真感光材料の写真性を低下させるような故障の発生を防止できる。

【0261】本発明にいうシンジオタクチックポリスチレン樹脂とは、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体樹脂で、ラセミダイアッドで70%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは85%以上、若しくは、ラセミペンタヘッドで30%以上、好ましくは40%以上、特に好ましくは50%以上の立体規則性を有するスチレン系重合体である。

【0262】具体的には、立体規則性のポリスチレン樹脂、ポリ（アルキルスチレン）樹脂、ポリ（ハロゲン化スチレン）樹脂、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）樹脂、ポリ（アルコキシスチレン）樹脂、ポリ（ビニル安息香酸エステル）樹脂、及びこれらの共重合体樹脂、

及びこれらの混合物、あるいはこれらの構造単位を含む共重合体樹脂を指す。

【0263】ポリ（アルキルスチレン）樹脂の代表例としては、例えば、ポリ（メチルスチレン）樹脂、ポリ（エチルスチレン）樹脂、ポリ（プロピルスチレン）樹脂、ポリ（ブチルスチレン）樹脂、ポリ（フェニルスチレン）樹脂、ポリ（ビニルスチレン）樹脂等があり、ポリ（ハロゲン化スチレン）樹脂の代表例としては、例えば、ポリ（クロロスチレン）樹脂、ポリ（ブロモスチレン）樹脂、ポリ（フルオロスチレン）樹脂等が挙げられる。

【0264】ポリ（アルコキシスチレン）樹脂の代表例としては、例えば、ポリ（メトキシスチレン）樹脂、ポリ（エトキシスチレン）樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の中で、特にポリ（スチレン）樹脂とポリ（メチルスチレン）樹脂が好ましく、ポリ（スチレン）樹脂が最も好ましい。これらのシンジオタクチックポリスチレン樹脂は、上述したホモポリマー以外に、共重合体樹脂であっても良く、耐衝撃強度を必要とする場合は、共重合体樹脂の方が好ましい。

【0265】このような共重合体樹脂のコモノマー成分の代表例としては、上述したスチレン系共重合体樹脂を形成するモノマーの他、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマー、環状オレフィンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等がある。

【0266】これらの内、スチレンを主成分として、これに合成ゴム、アルキルスチレン、水素化ポリスチレン、ハロゲン化ポリスチレンを共重合したものが好ましく、中でも、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、イソブチレンゴム、パラ-メチルスチレン、メタ-メチルスチレン、パラ-ターシャリーブチルスチレン、パラ-クロロスチレン、水素化ポリスチレンがより好ましく、特に好ましいのがブタジエンゴムと、パラ-メチルスチレンと、パラ-ターシャリーブチルスチレンである。

【0267】これらのコモノマーの量は、30モル%以下、好ましくは20モル%以下、より好ましくは15モル%以下、特に好ましくは10モル%以下、最も好ましくは7モル%以下である。コモノマーの量が30モル%を越えると、剛性が不足するだけでなく、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす（カブリ増加、感度異常、発

色異常等) ようになり、且つ高価になり実用化困難である。

【0268】また、シンジオタクチックポリスチレン樹脂と他の熱可塑性樹脂とをブレンドして使用してもよい。好ましいブレンド用熱可塑性樹脂成分としては、上述したようなシンジオタクチックポリスチレン樹脂やアタクチック構造を有するポリスチレン樹脂や、一般のホモポリスチレン樹脂、及び従来の耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ゴム含有のポリスチレン樹脂、不飽和カルボン酸グラフト変性熱可塑性樹脂、ポリスチレン樹脂系相溶化剤が相溶性の観点から好ましい。

【0269】特に好ましいのが、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性が従来の非結晶性樹脂であるスチレン系樹脂より優れるシンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂50重量%と、50重量%未満のアタクチック構造を有するポリスチレン樹脂と、非結晶性の従来のポリスチレン樹脂合成ゴム含有の耐衝撃性ポリスチレン樹脂、及び不飽和カルボン酸グラフト変性熱可塑性樹脂等の1種以上との混合樹脂である。これらのシンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂と混合するスチレン系樹脂の添加量は50重量%未満、好ましくは40重量%以下、特に好ましくは30重量%以下、最も好ましくは20重量%以下である。シンジオタクチックポリスチレン樹脂の含有量が50重量%以上でないと、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性等の優れた特徴を有する射出成形品を提供することができなくなる。

【0270】耐熱性、耐薬品性シンジオタクチックポリスチレン樹脂の重量平均分子量は2~100万、好ましくは5~90万、より好ましくは10~80万、特に好ましくは15~70万、最も好ましくは20~60万である。分子量分布(重量平均分子量 $M'w$ /数平均分子量 $M'n$ )は、上述したような優れた特性と寸法精度確保のために、1.1~1.0、好ましくは1.3~8、より好ましくは1.5~6、特に好ましくは1.7~5、最も好ましくは1.9~4である。

【0271】このようなシンジオタクチックポリスチレン樹脂は、例えば、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、以下に記載したスチレンモノマーを重合することにより製造することができる。また、チタン化合物及びカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物を触媒として重合することにより製造することができる。最も好ましい重合方法としては、重合活性が大きく、その結果、触媒残渣を少なくできるシングルサイト触媒(代表的な

ものはメタロセン触媒)を用いてスチレンモノマーを重合製造したものである。

【0272】このようなシングルサイト触媒の代表例としては、ビス(シクロペンタジェニル)ジルコニウムクロライド、ビス(シクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジェニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジェニル)ハフニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジェニル)チタニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド等が挙げられる。

【0273】スチレンモノマーの製法としては、肉桂酸の分解蒸留法、アセトフェノンの還元脱水法、塩化エチルベンゾールの脱塩酸法、フェニルアルコールの脱水法、エチルベンゾールの合成と脱水素法等があるが、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、且つ、安価なのでエチルベンゾールの合成と脱水素法が最も好ましい。この製法はベンゼンとエチレンからエチルベンゾール(エチルベンゼン)を合成し、エチルベンゾールの脱水によりスチレンモノマーを生成後、精製(純度98%以上、不純物としてエチルベンゾールが1%以下含有)して使用する。

【0274】また、射出成形性を低下させることなく、耐熱性が高く、耐摩耗性及び耐傷性に優れた射出成形品を得るためには、射出成形時の樹脂温度及び金型温度を高くすることが好ましい。この点、結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂は他の樹脂に比較して融点が高く、射出成形時の樹脂温度を高くすることができる。本発明においては、射出成形時の樹脂温度を230~350℃、金型温度を50~200℃とすることで、樹脂の流動性が増して射出成形性が向上するとともに、物理強度が大きくて耐摩耗性及び耐傷性に優れ、しかも耐薬品性と耐熱性に優れる射出成形品を得ることができる。

【0275】更に、射出成形性を向上させ寸法精度を向上させ、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす触媒残渣を無害化させ、射出成形機のスクリーやシリンダー、及び金型の錆の発生を抑える働きもする。脂肪酸金属塩系滑剤を0.01~10重量%含有させることが本発明においては特に好ましい。

【0276】更にまた、その用途から完全遮光性を確保することが必須とされる射出成形品、例えば、新写真シ

システムであるアドバンスドフォトシステム (APS) 等に用いる樹脂製写真フィルムカートリッジや、写真フィルム用スプール、レンズ付きフィルムユニット、インスタントフィルムユニット、シートフィルムパック、シートフィルムホルダー、カメラ等の場合、メルトフローレートが  $1 \sim 50 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、分子量分布が  $1.1 \sim 1.0$  のシンジオタクチックポリスチレン樹脂を  $50 \text{ 重量}\%$  以上、好ましくは  $65 \text{ 重量}\%$  以上、特に好ましくは  $80 \text{ 重量}\%$  以上と、遮光性物質を  $0.05 \sim 40 \text{ 重量}\%$  とを少なくとも含有する熱可塑性樹脂組成物を成形材料として用いるとともに、この熱可塑性樹脂組成物中の水分量が  $0.50 \text{ 重量}\%$  以下、好ましくは  $0.30 \text{ 重量}\%$  以下、特に好ましくは  $0.10 \text{ 重量}\%$  以下になるまで乾燥させてから、樹脂温度を  $230 \sim 350^\circ\text{C}$  として射出成形することにより、銀条、発泡、ウェルドライン、ショートショット等の発生を防止し、外観の良好な射出成形品を得ることができる。

【0277】この場合、熱可塑性樹脂組成物の流動性を向上させ、射出成形性を良好させる働きをする各種滑剤の1種以上を  $0.01 \sim 10 \text{ 重量}\%$  含有指せることが好ましい。樹脂の流動性を向上させ、成形サイクルを短縮させ、物理強度を向上させ、遮光能力を向上させ、射出成形性を向上させる目的の場合には、後述のシリコーン系滑剤を含有させることが最も好ましく、写真性の改良、防錆性の向上、遮光性物質の分散性を向上させる目的の場合には、脂肪酸金属塩系滑剤を含有させることが最も好ましい。

【0278】特に寸法精度確保、物理強度確保、超音波溶着適性向上等を考慮した場合には、メルトフローレートが  $1.0 \sim 50 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、好ましくは  $2.0 \sim 30 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、より好ましくは  $2.2 \sim 20 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、特に好ましくは  $2.5 \sim 10 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、最も好ましくは  $2.7 \sim 7 \text{ g}/10 \text{ 分}$  の合成ゴム（天然ゴムは不純物含有量が多く写真性が悪く本発明では不適）が  $0.1 \sim 15 \text{ 重量}\%$ 、好ましくは  $0.2 \sim 13 \text{ 重量}\%$ 、より好ましくは  $0.3 \sim 10 \text{ 重量}\%$ 、特に好ましくは  $0.5 \sim 8 \text{ 重量}\%$ 、最も好ましくは  $0.7 \sim 6 \text{ 重量}\%$  含まれている合成ゴム含有の耐衝撃性ポリスチレン樹脂である。

【0279】この樹脂のその他の好ましい必要特性は、変形防止の点から曲げ弾性率が  $15000 \text{ Kg}/\text{cm}^2$  以上、好ましくは  $18000 \text{ Kg}/\text{cm}^2$  以上、特に好ましくは  $20000 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ 、最も好ましくは  $22000 \text{ Kg}/\text{cm}^2$  以上であり、ピカット軟化点 ( $15 \text{ kg}$  荷重) は  $80^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $85^\circ\text{C}$  以上、特に

好ましくは  $90^\circ\text{C}$  以上、最も好ましくは、 $95^\circ\text{C}$  以上である。

【0280】なお、本発明は樹脂製写真フィルムカートリッジや、写真フィルムパトローネや、レンズ付きフィルムユニット、インスタントフィルムユニット、各種ロールフィルム用スプールやカートリッジ、各種シートフィルムパックやシートフィルムパックホルダ、シートフィルムユニット、明室装填用ロール状感光材料マガジン（写真フィルムや印画紙やフルカラー感熱紙等）等に適用することができる。以下に本発明を適用することが好ましい構成の代表例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、公知のあらゆる構成と組み合わせ用いることができる。

【0281】磁気記録層を担持した写真感光材料（ハロゲン化銀感光材料）は、特開平 6-35118 号公報、特開平 6-17528 号公報、発明協会公開技報 94-6023 等に詳細に記載されているように、予め熱処理したポリエステル薄膜支持体、例えばポリエチレン芳香族ジカルボキシレート系ポリエステル支持体が用いられ、その厚さが  $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $50 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $80 \sim 115 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $85 \sim 105 \mu\text{m}$  のものを、 $40^\circ\text{C}$  以上ガラス転移温度以下の温度で  $1 \sim 1500$  時間熱処理（アニール）し、特公昭 43-2603 号公報、特公昭 43-2604 号公報、特公昭 45-3828 号公報等に記載の紫外線照射、特公昭 48-5043 号公報、特開昭 51-131576 号公報等に記載のコロナ放電、特公昭 35-7578 号公報、特公昭 46-43480 号公報等に記載のグロー放電等で表面処理を施し、米国特許第 5,326,689 号明細書等に記載の下塗りを行い、必要に応じて米国特許第 2,761,791 号明細書等に記載された下引き層を設け、特開昭 59-23505 号公報、特開平 4-195726 号公報、特開平 6-59357 号公報等に記載の強磁性体粒子を塗布して構成される。

【0282】なお、上述した磁性層は、特開平 4-124642 号公報、特開平 4-124645 号公報等に記載されたストライプ状に形成してもよい。さらに、必要に応じて特開平 4-62543 号公報等に記載の帯電防止処理を行い、最後にハロゲン化銀乳剤を塗布してもよい。なお、ここで用いるハロゲン化銀乳剤は、特開平 4-166932 号公報、特開平 3-41436 号公報、特開平 3-41437 号公報等に記載のものがよい。

【0283】このような写真感光材料は、特公平4-86817号公報等に記載の製造管理方法で製造し、特公平6-87146号公報等に記載の方法で製造データを記録するのが好ましい。その後、またはその前に、特開平4-125560号公報等に記載されている方法にしたがって従来の135サイズフィルムよりも細幅の帯状にカットし、一方の側縁に従来よりも小さく規定された露光画面の各々に対応させて2個ずつのパフォーレーションを穿孔する。

【0284】このようにして出来た写真フィルムは、特開平4-157459号公報等に記載のカートリッジ包装体（パトローネ本体）や、特開平5-210202号公報の実施例の図9記載のカートリッジ、または米国特許第4,221,479号明細書等のパトローネ本体や、米国特許第4,834,306号明細書、米国特許第4,834,366号明細書、米国特許第5,226,613号明細書、米国特許第4,846,418号明細書等に記載のカートリッジに入れて使用する。

【0285】ここで用いるカートリッジまたはパトローネ本体としては、米国特許第4,848,693号明細書、米国特許第5,317,355号明細書等に記載されているように、写真フィルムの先端部までも完全に収納できるものが遮光性確保の観点から好ましい。さらには、米国特許第5,296,886号明細書等に記載されているようにロック機構をもったものや、米国特許第5,347,334号明細書等に記載されているように使用状態が表示されるもの、あるいは二重露光防止機能を有するものが好ましい。また特開平6-85128号公報等に記載されているように、単に写真フィルムをカートリッジに差し込むだけで容易に写真フィルムが装着されるものを用いてもよい。

【0286】こうして作成された写真フィルムカートリッジは、以下に述べるカメラや現像機、ラボ機器を用いて合目的に撮影、現像処理、色々な写真の楽しみ方に使用できる。例えば、特開平6-8886号、特開平6-99908号各公報に記載の簡易装填式のカメラや、特開平6-57398号、特開平6-101135号各公報に記載の自動巻き上げ式のカメラや、特開平6-205690号公報に記載の、撮影途中で写真フィルムカートリッジを取り出して、他の写真フィルムカートリッジと交換が可能なカメラや、特開平5-293138号、特開平5-283382号各公報に記載の撮影時の情報、例えば、パノラマ撮影、ハイビジョン撮影、通常撮影（プリントアスペクト比の選択の出来る磁気記録可能）

をフィルムに磁気記録できるカメラや、特開平6-101194号公報に記載の二重露光防止機能を有するカメラや、特開平5-150577号公報に記載のフィルム等の使用状態表示機能の付いたカメラなどを用いるとフィルムカートリッジ（パトローネ）の機能を充分発揮できる。

【0287】この様にして撮影されたフィルムは、特開平6-222514号、特開平6-222545号各公報に記載の自動現像機で処理するか、処理の前、または最中または後で、特開平6-95265号、特開平4-123054号各公報に記載のアスペクト比の選択機能を利用してもよい。現像処理を行う際に、シネ型現像であれば、特開平5-119461号公報に記載の方法でスプライスして処理する。また、現像処理する際、または後、特開平6-148805号公報に記載のアタッチ、デタッチ処理を行う。

【0288】こうした処理を行った後で、特開平2-184835号、特開平4-186335号、特開平6-79968号各公報に記載の各々の方法で、カラーペーパーへのバックプリント、フロントプリントを経てフィルム情報をプリントへ変換してもよい。更には、特開平5-11353号、特開平5-232594号各公報に記載のインデックスプリント及び返却カートリッジと共に顧客に返却してもよい。これらの写真フィルムカートリッジは、特願平5-327194号、特願平6-9063号各公報に記載の画像入力装置を用いた楽しみ方もできる。

【0289】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の写真感光材料用射出成形品においては、熱可塑性樹脂をストランド形状に成形する押出成形機のダイの直径と、この押出成形機で成形されたストランド形状の樹脂の直径との比である引落し率が0.7～1.4の範囲になるようにして押出成形されたストランド形状の熱可塑性樹脂をカットすることにより成形された円筒状の樹脂ベレットを用いて射出成形したので、商品価値の高い優れた外観と、耐熱性に優れた寸法変化が少なく難燃性を向上でき、遮光性を完全に確保でき、写真フィルムの写真性に悪影響（カブリの発生、感度異常、階調異常、発色異常、濃度ムラ等）を与えない写真感光材料用射出成形品を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる押出成形機の一例を示す説明図である。

【図 2】 本発明による写真感光材料用射出成形品に用いる樹脂ペレットの製造工程を示す説明図である。

【図 3】 図 1 のダイ付近を示す説明図である。

【図 4】 本発明の写真感光材料用射出成形品の一例である樹脂製写真フィルムカートリッジを示す外観斜視図である。

【図 5】 図 4 の分解斜視図である。

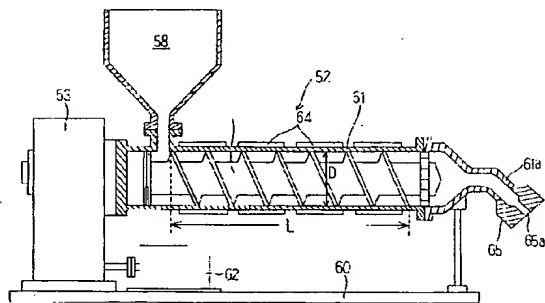
【図 6】 図 4 のスプール付近を示す説明図である。

【図 7】 本発明の写真感光材料用射出成形品の一例であるシートフィルムパックを示す分解斜視図である。

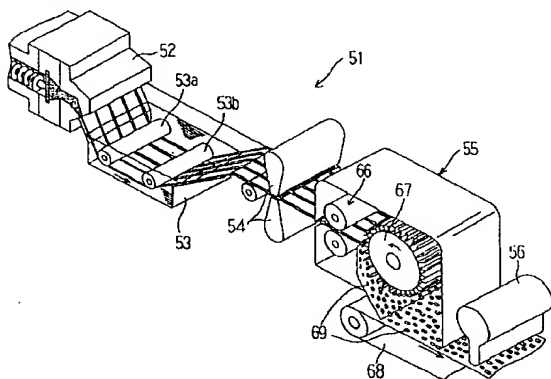
【符号の説明】

- 5 1 ペレット製造装置
- 5 2 押出成形機
- 5 3 冷却槽
- 5 5 ベレタイザー
- 5 6 乾燥機
- 5 9 スクリュー
- 6 1 シリンダ
- 6 5 ダイ
- 6 9 円筒状の樹脂ペレット

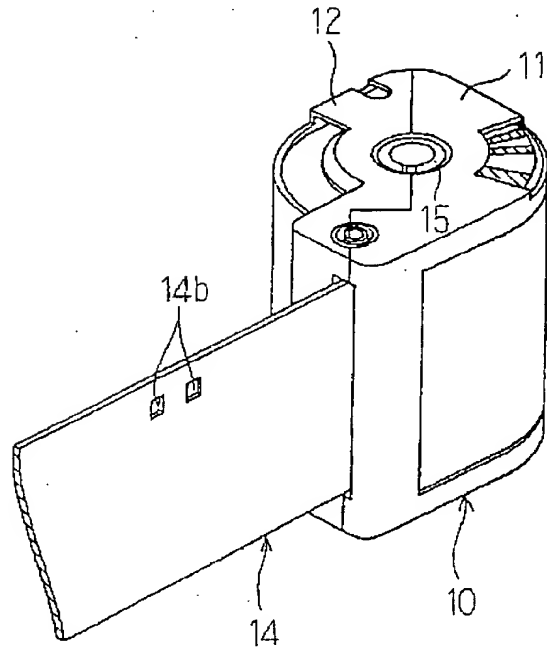
【図 1】



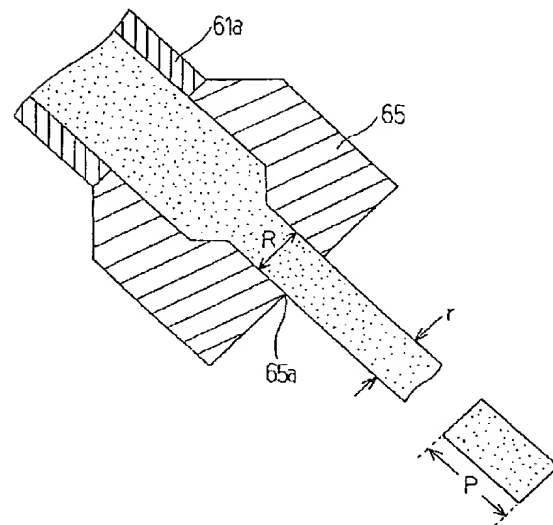
【図 2】



【図 4】

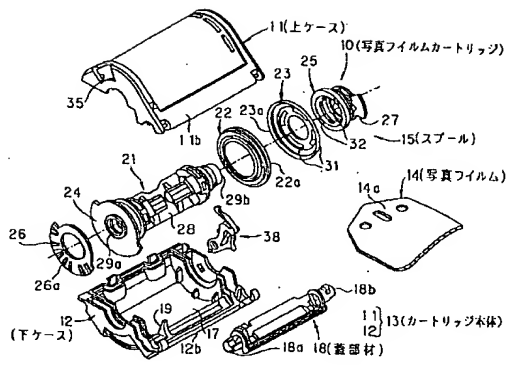


【図 3】

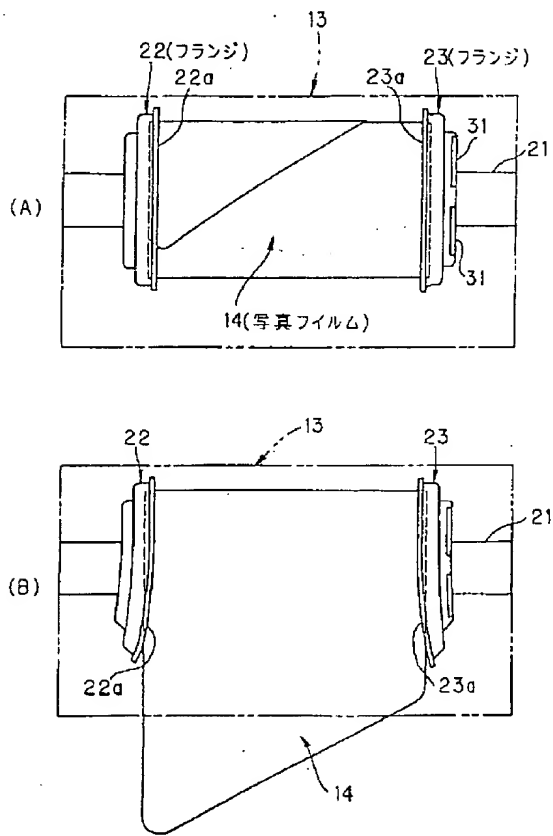




【図 5】



【図 6】



【図 7】

